

특 2001-0089303

JTSP-050-120  
(1/254)  
1st Act  
(WO 00/22690)

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
H01M 8/22

(11) 공개번호 특2001-0089303  
(43) 공개일자 2001년09월29일

(21) 출원번호 10-2001-7004749  
(22) 출원일자 2001년04월14일  
    번역문제출일자 2001년04월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/08166 (87) 국제공개번호 WO 2000/22690  
(86) 국제출원출원일자 1999년04월14일 (87) 국제공개일자 2000년04월20일  
(81) 지정국 국내특허 : 아랍에미리트 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그리스나 그루지야 가나 감비아 크로아티아 헝가리 인도네시아 이스라엘 인도 아이슬란드 일본 케냐 키르기스스탄 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 시에라리온 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 유고슬라비아 남아프리카 짐바브웨 AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 짐바브웨  
EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기스 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄  
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스  
OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소

(30) 우선권주장 PCT/US98/21670 1998년10월14일 미국(US)  
09/190,917 1998년11월12일 미국(US)  
09/291,447 1999년04월13일 미국(US)  
(71) 출원인 아이디테크 엘엘씨 추후제출  
(72) 발명자 미국 오리건 97701 벤드 스위트 아-100 노스 웨스트 브리타 스트리트 63160  
에드룬드데이비드제이.  
미국오레건97701벤드덴포트1698  
프레드거릴리암에이.  
미국오레건97759시스터스하니스69222  
(74) 대리인 차윤근

심사참고 : 있음

(54) 연료 프로세싱 시스템

요약

본원은 연료 프로세싱 시스템(도27)을 개시한 것이다. 상기 시스템은 알코올과 탄화수소 피드스톡의 적어도 하나와 워터로 구성된 피드스톡으로부터 수소를 생성하는데 채택되는 증기 변형기(12)를 구비하는 것이다. 상기 수소는 변형작용 촉매(102)가 있는 상태에서 피드스톡과 반응하여 생성된다. 산출물 스트림은 수소-선택성 막 모듈(54)을 통해 지나가고, 삼투 스트림은 미량 일산화탄소와 이산화탄소를 제거하도록 폴리스이되며, 그리고 부산물 스트림은 변형기를 가열하도록 연소된다.

도표도

도8

명세서

### 기술분야

본 발명은 에너지 변환에 관한 것으로서, 특히 유체 스트림을 변형하여 청정 수소를 생성하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

청정수소는 많은 에너지 변환 기구에서 주요한 연료원이다. 예를 들면, 연료 셀은 전기적 전위(電位)를 생성하는데 산소와 청정 수소를 사용한다. 유체 스트림 변형동작으로 알려진 처리공정은 화학적 반응 수소가 임의적 부산물 또는 불순물에 의해 생성된다. 다음 정화 공정이 바람직하지 않은 불순물을 제거하여 연료 셀에 적용이 충분하게 정화된 수소를 제공하는 것이다.

유체 스트림을 변형하여, 촉매를 증가하는 유체 스트림과 알코올(에탄올 또는 메탄올) 또는 탄화수소(메탄 또는 가솔린 또는 프로판)의 반응이 이루어진다. 유체 스트림 변형동작은 예를 들어 250°C와 800°C 사이에 온도상승을 필요로 하며, 주 수소가 이산화탄소를 발생한다. 또한 일산화탄소와 같은 미량의 부산물과 미량의 비반응된 반응물도 스트림 변형동작에 의해 초래된다.

미량의 일산화탄소, 임의 농도의 이산화탄소 및 일부 경우에 불포화 탄화수소와 알코올은 연료 셀을 유해하게 하는 것이다. 일산화탄소는 연료 셀의 플래티늄 촉매에 흡수되어 예를 들어 연료 셀의 파워출력을 저하하는 연료 셀의 작용을 방해하는 것이다. 보다 낮은 온도에서는, 이산화탄소와 다른 불포화 탄화수소 및 알코올이 동일한 결과를 초래한다. 어느 정도 범위에 있는 모든 불순물은 연료 셀에 수소의 부분압력을 희석시켜 감소하고 그리고 수소가 플래티늄 촉매로 확산하도록 매스 전달저항을 증가하여, 연료 셀의 파워출력이 저하된다. 따라서, 연료 셀은 연료 셀 효율에 손실에 기여하는 첨가요소가 없는 청정 수소가 같은 적절한 연료에 입력을 필요로 한다.

일반적으로, 수소 정화는 변형 공정에서 항상 수소를 최대로 포획하려고 노력하는 것이다. 수소량을 최대로 획득하기 위해서는, 상당히 고가의 디바이스, 예를 들면 두껍고 고양질의 팔라듐막이 수소-삼투성 및 수소-선택성 막으로서 역할을 한다. [1997년 9월 22-25일, 제5회 그로브 연료 셀 심포지움에서 레드제프-해미, 케이., 브이. 포로만스키, 티. 팔크, 및 제이. 로스가 발표한 '솔리드 폴리머 연료 셀용 콤팩트한 수소 산출 시스템'] 상기 두껍고, 고양질의 팔라듐 합금막은 연료 셀에 사용용으로 수용가능한 최소 불순물을 가진 수소를 최대로 포획하는 것을 지원하는 것이다. 그런데, 상기 고수준의 정화는 두껍고, 고양질의 팔라듐막에 현저한 투자를 필요로 하는 것이다.

일반적으로, 스트림 변형 공정과 다음에 이어지는 수소정화는 분리된 장치에서 발생된다. 단일 디바이스에서 스트림 변형동작과 수소정화를 통합하는 이점은 공지된 사실이다. [화학 기술10(1987)의 248-255쪽; 1989년 3월 7일자 마리아노브스키, 엘.지. 및 디.케이.플레밍의 미국특허 제4,810,485호의 발명의 명칭 '수소형성 반응공정'] 통합된 스트림 변형동작 및 수소정화 디바이스는 정상 평형제한치로 한정되지 않고 보다 낮은 온도에서 작동하는 콤팩트한 디바이스를 제공하여야 한다. 불행하게도, 상기 디바이스는 아직은 실질적인 설계를 변형시켜야 하는 것이다. 당 기술분야에서의 이론은 단일 디바이스에 스트림 변형과 수소정화를 통합하는 이점을 인식하였지만, 상기 기술은 아직은 실용성 예를 들면 경제성있는 설계를 제공하여야 하는 것이다.

따라서, 실질적으로 통합된 스트림 변형동작과 수소정화 디바이스가 아직은 실용적이지가 않다. 본 발명의 목적은 실질적으로 통합된 스트림 변형동작 및 수소정화 디바이스를 제공하는 것이다.

### 발명의 상세한 설명

주어진 수준 밑으로 이산화탄소와 일산화탄소의 수소 함유 농축물을 생산하는 공정은 알코올 증기(메탄올) 또는 탄화수소 증기(프로판)와의 반응으로 개시하여 수소, 일산화탄소, 및 이산화탄소 산출물을 생성하도록 유도하는 것이다. 반응단계는 수소-삼투성 막과 수소-선택성 막에 근처에서 또는 직접 선행하여 발생하고 그리고 수소 산출물은 막을 삼투한다. 메탄 촉매 베드는 막의 삼투측에 놓여, 막을 통해 지나가는 이산화탄소와 일산화탄소를 메탄으로 변환하여서, 허용 임계치 미만으로 이산화탄소와 일산화탄소의 농축물을 가진 수소 산출물 스트림을 산출한다. 선택적으로, 변형작용 촉매도 메탄 촉매를 따라서 막의 삼투측에 놓여져 막을 통해 지나가는 비반응된 알코올 또는 탄화수소를 수소 산출물로 변환시킨다. 다음, 수소 산출물은 메탄 촉매베드에서 흡수된다.

본 발명에 따라서 연료 처리기로서도 언급된 스트림 변형기는 가스 산출물에 의해 그리고 수소를 발생하도록 알코올 또는 탄화수소 증기 및 스트림과의 혼합물을 수용하여 반응하는 변형동작 베드를 구비한다. 다음, 가스는 수소-삼투성 및 수소-선택성 막을 통해 지나간다. 상기 막의 삼투측에서, 메탄 촉매가 일산화탄소와 이산화탄소를 메탄으로 변환시킨다.

상술된 스트림 변형기와 같은 연료 처리기를 구비하는 통합된 연료-셀 시스템도 개시된다.

본 발명의 다른 많은 특징이 설명을 목적으로 본원을 한정하는 것은 아닌 양호한 실시예를 통해서 첨부도면을 참고로 이하에 기술되며, 이하에 기술되는 설명은 당 기술분야의 기술인이 본원의 정신을 이탈하지 않는 범위내에서의 변경 및 개조를 이룰 수 있는 것이다.

### 도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 일 형태에 따르는 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기와 연료 셀을 구비하는 일반적인 에너지 변환 시스템을 설명하는 도면.

도2는 도1의 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기용으로 동심(同心) 원통형 구조를 개략적으로 설명하는 도면.

- 도3은 도1의 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기의 단면을 설명하는 도면.
- 도4는 공통 연소영역 내에 복합 변형기 관이 포개 놓여진 본 발명에 따르는 스트림 변형기의 다른 구조를 개략적으로 설명하는 도면.
- 도5는 변형 구역 내에 배분된 개조된 연소 시스템을 구비하는 본 발명에 따르는 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기를 부분 단면하여 개략적으로 나타낸 도면.
- 도6은 격리된 증발실을 구비하는 본 발명에 따르는 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기의 다른 실시예의 단면을 부분적으로 절결하여 개략적으로 나타낸 도면.
- 도7은 본 발명에 적용가능하며 대체로 균일한 온도 기울기를 그 길이를 따라 제공하는 연소 시스템을 개략적으로 나타낸 도면.
- 도8은 종래 온도 기울기와 대비되는 도7의 연소 시스템의 온도 기울기를 설명하는 도면.
- 도9는 평판 막 요소를 사용하는 본 발명 하에 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기의 다른 형태를 설명하는 도면.
- 도10은 막 엔벨로프 평판을 구비하는 도9의 스트림 변형기의 평판 막 모듈을 분해하여 나타낸 도면.
- 도11은 도10의 막 엔벨로프 평판을 분해하여 나타낸 도면.
- 도12 내지 도17은 관형 금속 막 모듈의 막 성분과 본 발명에 따르는 제조단계를 사용하는 관형 막 모듈의 제품에 조립 단계를 설명하는 도면.
- 도18은 격리된 증발실과 평판-형태 막 모듈을 구비하는 본 발명에 따르는 스트림 변형기의 다른 실시예를 부분 절결하여 나타낸 사시도.
- 도19는 단면으로 도18의 스트림 변형기를 설명하는 도면.
- 도20과 도21은 도18과 도19의 스트림 변형기용 막 모듈의 성분을 나타내는 도면.
- 도22는 일련의 공급 가스흐름 장비를 제공하는 도18과 도19의 스트림 변형기의 막 모듈용 성분 스택을 설명하는 도면.
- 도23은 평행한 공급 가스흐름 장비를 제공하는 도18과 도19의 스트림 변형기의 막 모듈용 성분 스택을 설명하는 도면.
- 도24는 막 모듈의 내부 가열용 배기 평판이 합체된 도18과 도19의 스트림 변형기의 막 모듈용 성분 스택을 설명하는 도면.
- 도25는 본 발명에 따르는 스트림 변형기의 다른 실시예를 설명하는 단면도.
- 도26은 도25의 변형기의 변경예를 단면으로 설명하는 도면.
- 도27은 저온 시동(cold start-up)중에 연료 처리기를 가열하는 연료로서 프로판 또는 천연가스가 사용되는 연료-셀 시스템의 처리흐름 다이어그램.
- 도28은 저온 시동 중에 연료 처리기를 가열하는데 액체연료를 사용하는 연료-셀 시스템의 처리흐름 다이어그램.
- 도29는 저온 시동 중에 연료 처리기를 가열하는데 저장 수소를 사용하는 본 발명의 실시예를 나타낸 도면.
- 도30은 연료 셀의 음극실(anode chamber)에서 정화된 수소가 회복 및 사용용으로 첨가수를 제공하도록 연소되는 연료-셀 시스템의 처리 흐름 다이어그램.
- 도31은 연료 셀의 음극실에서 정화된 수소가 회복 및 사용용으로 부가 열과 첨가수를 제공하도록 연소되는 연료 셀 시스템의 처리 흐름 다이어그램.
- 도32는 하이-등급 열이 연료 처리기에서 회복되는 본 발명의 실시예를 나타낸 도면.
- 도33은 단일 모터가, 피드스톡과 워터 모듈을 연료 처리기에 공급하는 2개 펌프 헤드를 동시에 구동하는데 사용되는, 이중 펌프 헤드를 포함하는 본 발명의 다른 실시예를 나타내는 도면.
- 도34는 연료 처리기를 빠져나오는 고온 수소가 열교환하여 연료 처리기로 공급되기에 앞서 피드스톡 또는 피드 워터의 어느 하나를 예비 가열하는데 채택되는 본 발명의 다른 실시예를 나타내는 도면.
- 도35는 프로세스 워터의 낮은 전기 전도성을 유지하도록 1개 이상의 이온-교환 베드를 포함하는 본 발명의 다른 실시예를 나타내는 도면.
- 도36은 이온 교환 및 활성 탄소 베드가 연료 처리기에 분사되기에 앞서 피드 워터를 정화하는데 사용되는 연료 셀 시스템용 처리 흐름 다이어그램을 나타내는 도면.

#### 실시예

도1은 본 발명의 양호한 형태에 따르는 내부 수소정화부(변형기)(12)를 가진 스트림 변형기를 이용하는 에너지 변환 시스템(10)을 나타내는 도면이다. 변형기(12)는 그 배출구(14)에서 PEM연료 셀(16)에 정화 수소를 제공한다. 연료 셀(16)은 그 유입구(18)에서 산소원(20)에서 나오는 산소를 수용한다. 연료 셀(16)은 전기적 로드(24), 예를 들면 전기모터에 가해지는 전기적 전위(22)를 생성한다. 연료 셀(16)은 또한, 개별적으로 연료와 산소 배출구로서 역할을 하는 배출구(26, 28)도 구비한다.

변형기(12)의 상술된 조작을 목적으로, 액체 피드스톡은 다른 알코올 또는 탄화수소가 메탄올을 대신하여 사용될 수 있을 지라도 메탄올(MeOH)과 물로 한다. 변형기(12)는 그 연료유입구(30)에서 입속 메탄올/워터 소오스(32)로부터의 압축 액체 메탄올과 물을 수용한다. 이하에서 보다 상세하게 설명되는 바로서, 압축 혼합된 액체 메탄올과 물이 변형기(12) 내에서 기화하여, 변형 촉매와 반응하여 수소 스트림과 부산물 스트림을 생성한다. 부산물-선택성 막은 부산물 스트림으로부터 수소 스트림을 분리시킨다. 수소 스트림은 막을 통과하고 이어서 폴리싱 촉매를 통하여 압력차로 통과하여서 변형기(12)의 배출구(14)에 나게 된다.

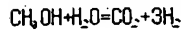
종래 변형기술이 선택성 막을 횡단하여 취하도록 하여 퍼센테이지로 생성된 수소를 허용하는 반면에, 본 발명의 공정 및 장치는 선택성 막을 횡단하는 최대 허용가능한 수소량의 미만의 량을 취하는 것이다. 따라서, 본 발명은 낮은 등급의 사용을 허용하여 선택성 막의 비용을 저렴하게 한 것이다. 또한, 최대량의 수소 미만의 량이 산출 스트림으로 분리되기 때문에, 필요한 막 구역이 이러한 본 발명의 면에서는 감소된다. 수소의 잔류부분은 부산물 스트림에 유입되어, 에어송풍기(36)에 의해 유입구(34)에 제공된 공기와 혼합하여, 변형기(12) 내에서 스트림 변형에 소요되는 상송 온도를 지원하도록 변형기(12) 내에 연소 촉매와 반응한다. 따라서, 변형기(12)는 연소공정용 연료원으로 그 안에 잔류하는 선택된 량의 수소를 구비하는 부산물 스트림을 사용한다. 부가적인 연료원이 연소를 지원하도록 변형기(12)에 적용되지는 않는다. 변형기(12)도 연소 부산물을 방출하는 특수 연소 배기 포트(38)를 구비한다.

산출물 스트림으로 회색하는 최적량의 수소는 수소의 가열값(연소 엔탈피)으로 연산된다. 충분한 수소가 부산물 스트림에서 촉매연소영역에 공급되어져야 함으로 연소 열이 변형기의 총 열수요를 초과하게 된다. 변형기의 총 열수요( $\Delta H_{tot}$ )는 다음으로 주어진다.

$$\Delta H_{tot} = \Delta H_{r-n} + \Delta H_{so} + \Delta H_{co} + \Delta H_{loss}$$

여기서,  $\Delta H_{r-n}$ 은 변형반응의 엔탈피이고;  $\Delta H_{so}$ 는 액체공급스톡의 기화상태의 엔탈피이고;  $\Delta H_{co}$ 는 변형온도로 기화 피드스톡을 가열하는데 소요되는 엔탈피이고;  $\Delta H_{loss}$ 는 주위 환경으로 손실되는 열이다. 변형기로부터의 열손실은 적절한 절연으로 최소(그리고 무시할 수 있는 정도로 감소)로 된다.

다음의 반응 정규조성에 따르는 스트림 변형 메탄올인 경우에,



여기서, 8.4g/mol 메탄올과 8.4g/mol 물이 약 1kWe를 발생하도록 충분한 수소(21std.ft<sup>3</sup>)를 산출하는데 소요된다. (방출된 고온 스트림과 상대적 저온 공급 스톡 스트림 사이에) 열손실과 열교환이 없는 것으로 가정하면,  $\Delta H_{tot}$ 은 300kcal이다. 수소용 연소열이 57.8kcal/gmol이므로, 수소(4.3std.ft<sup>3</sup>)의 대략 5.2g/mol 이 1kWe를 발생하도록 충분한 메탄올을 변형하는 스트림용으로 소요되는 300kcal 열을 제공하도록 연소되어야 한다. 그래서, 변형기에서 발생된 수소의 70% 내지 80%가 산출 스트림으로 회색되고 그리고 나머지 20% 내지 30%의 수소는 부산물 스트림에 촉매 연소기를 통과하여 변형기의 가열 요구치( $\Delta H_{tot}$ )에 부합하도록 충분한 가열 값을 가진 연료스트림을 제공한다.

도2는 스트림 변형기(12)의 동심 원통형 구조를 개략적으로 설명하는 도면이다. 도2에서, 변형기(12)는 동심 관계로, 최외측 금속 튜브(50), 내부 금속 튜브(52), 수소 선택성 막 튜브(54), 및 최내측 금속 튜브(56)를 구비한다. 튜브(50, 52, 54, 56)는 연속적으로 소직경체로 서로 동심관계로 배치된다. 환형상 연소 영역(60)은 튜브(52)의 외부를 제외하고 튜브(50)내에 공간에 존재하는 것이다. 환형상 변형 영역(62)은 막 튜브(54)의 외부를 제외하고 튜브(52)내에 존재하는 것이다. 환형상 수소 전달 영역(64)은 튜브(56)의 외부를 제외하고 막 튜브(54)내에 존재하는 것이다. 원통형 폴리싱 영역(66)은 금속 튜브(56)내에 있는 것이다.

도3은 스트림 변형기(12)를 단면으로 설명하는 도면이다. 도3에서, 최외측 금속 튜브(50)는 일반적으로 폐쇄된-단부 관형 구조로, 유입구(34)를 경유하는 일 단부에서 공기 공급을 수용하고 그리고 연소 포트(38)에서 연소 부산물을 방출한다. 연소영역(60) 내에는, 연소촉매(100)가 공기 유입구(34) 근처에 있다. 다르게는, 연소촉매(100)가 연소영역(60)내에서 간격져 이격공간진 복수의 밴드로 배열될 수 있다. 적절한 연소촉매는 산화알루미늄 또는 다른 불활성 열안정성 세라믹에 지지되는 백금을 함유한다. 메탄올과 물의 압축 혼합물을 운반하는 유입구(30)는, 금속 튜브(56)가 코일(30a)의 축선을 통하여 지나갈 필요가 없을지라도, 튜브(50)의 단부 벽(50a)을 통해 지나가서 연소영역(60)내에 최내측 금속 튜브(56) 주위를 감싸는 코일(30a)을 형성한다. 코일(30a)의 말단부는 튜브(52)의 폐쇄단부(52a)를 통하여 지나가서 변형 영역(62) 쪽으로 개방된다. 코일(30a)에 유입되는 액체 메탄올과 물의 압축 혼합물은 연소영역(60)의 상송 온도로 기화되어 증기로서 변형영역(62)에 유입된다.

변형 영역(62) 내에서, 변형 촉매(102)(예를 들면, BASF 촉매 K3-110 또는 ICI 촉매 52-8)가 막 튜브(54)의 근처에서 수소를 산출하도록 물과 메탄올의 증기 혼합물과 반응한다. 막 튜브(54)는 세라믹, 탄소, 및 금속을 구비하는 다양한 수소-삼투성 및 수소-선택성 물질로 이루어진다. 상기 막 튜브(54)를 구조하는데 특히 양호한 재료는 수소-삼투성 팔라듐 합금, 예를 들면 35-45wt% 은으로 합금된 팔라듐이다. 막 튜브(54)의 각각의 단부는 금속 캡(104)으로 밀봉된다. 변형영역(62)내에 금속 거즈(106)는 각각의 캡(104)을 둘러싸고, 막 튜브(54)의 근처에서 영역(62) 내에 촉매(102)를 유지한다. 수소 스트림(103)은 막 튜브(54)를 통해서 수소 전달영역(64)쪽으로 차등 압력으로 이동한다. 막 튜브(54)는 변형영역(62)과 수소전달영역(64)과의 사이에 차등압력 하에서 변형에 대한 지지를 필요로한다. 이러한 목적으로, 장력 스프링(101)은 전달영역(64)안으로 그를 따라서 수소 스트림(103)이 지나갈 수 있으면서 그로부터 막 튜브(54)를 지지하는 것이다.

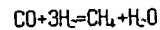
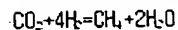
얇은 백금 합금 막이 본 발명에 사용될 수 있기 때문에, 특정한 구조방법은 막 튜브(54)와 같은 섬세한 구조의 사용이 이루어지도록 본 발명에서 발전되어진 것이다. 종래 실시예에서는, 두꺼운 백금 합금 막이 브레이징(brazing)의 고온과 액상면을 견딜 수 있기 때문에 브레이즈 접합될 수 있었다. 본원에 제안

된 바와 같은 얇은 백금 합금 막은 상기 얇은 백금재를 상응된 온도와 액체 브레이징 합금이 파기하기 때문에 종래방법으로 브레이징 접합될 수 없는 것이다. 막막 튜브(54)는 예를 들어 종래 실시예에서 단부 캡(104)에 부착되어 적절한 지지 구조와 가스켓의 사용으로 가스-기밀 밀봉부를 확립시켜야 하는 것이다. 이하에서 보다 충실하게 논의되는 바로서, 본 발명에서는, 예를 들어 튜브(54)와 같은 얇은 백금 합금 막을 초음파 용접으로 먼저 예를 들어 구리 또는 니켈 호일과 같은 호일(도3에 도시 않음)을 튜브(54)의 단부에 부착하여 단부 캡(104)에 부착하고, 다음 단부 캡(104)에 튜브(54)의 호일-포장 단부를 브레이징 접합한다.

수소 스트림(103)은 튜브(56)의 개방단부(56a)쪽에 그 안으로 전달 영역(64)내에서 이동한다. 수소 스트림(103)은, 전달 영역(64)을 따라서 그 개방단부(56a)에 최내측 튜브(56)쪽으로 이동하는, 예를 들어 일산화탄소, 이산화탄소, 및 비반응된 메탄올과 수증기와 같은 어느 정도의 불순물을 포함한다. 모든 수소 스트림(103)은 최내측 튜브(56)의 개방 단부(56a)에 유입된다.

튜브(56)내에서, 폴리싱 촉매(110)는 그를 관통하여 지나가는 수소 스트림(103)에 불순물과 반응한다. 촉매(110) 하류에 금속 거즈(112)는 튜브(56) 내에서 촉매(110)를 유지한다. 폴리싱 촉매(110)(예를 들면, BASF촉매 61-80 또는 ICI촉매 23-1)는 예를 들어 일산화탄소와 이산화탄소의 1X만큼의 수소 스트림(103)에 잔류하는 임의적 불순물과 반응하여, 예를 들어 메탄과 같은 무해한 부산물로 상기 불순물을 변환한다. 정화된 수소와 이제서 무해한 부산물의 스트림(103)은 금속 거즈(112)를 통해 지나가서 예를 들어 대향측 튜브(56)의 단부(56b)에 배출구(14)에 변형기(12)를 빠져나온다.

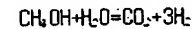
폴리싱 촉매(110)는 튜브(56) 내에 다수 분할 촉매이다. 일산화탄소와 이산화탄소 불순물을 처리하기 위해서는 메탄생성 촉매를 사용한다. 다음과 같은 메탄을 생성하도록 수소와 일산화탄소 또는 이산화탄소가 반응하는 메탄생성 과정은 잘 알려진 것이다.



메탄생성은 메탄이 연료 셀(16)에 대해 상대적으로 불활성 또는 무해한 것으로 고려되기 때문에 수용할 수 있는 폴리싱 단계를 제공하며(도1), 여기서 이산화탄소와 일산화탄소는 연료 셀에 유해한 것이다.

만일 변형기(12)가 스트림 변형단계에서 메탄올을 사용하고, 그리고 막 튜브(54)에 누설이 일산화탄소와 이산화탄소의 수소 스트림(103)쪽의 통과를 허용한다면, 일부 비반응된 메탄올과 수증기가 수소 스트림(103)에 존재할 것이다. 연료 셀(16)에 유입하기에 앞서 무해한 부산물로 상기 비반응된 메탄올이 변환하도록(도1), 저온 구리/아연 이동 촉매가 있는 변형 촉매가 메탄생성 촉매에 의해 하류에 동반되는 예를 들면 최내측 튜브(56)와 같은 폴리싱 촉매 베드의 일 부분(예를 들면 1/4 내지 1/3)을 통하여 배치된다.

스트림 변형 메탄올용으로 우수한 화학반응은 다음과 같다.



변형영역(62)으로의 회복동작은, 스트림 변형 부산물 스트림(105)이 튜브(52)의 폐쇄단부(52b)쪽으로, 튜브(52)용 배출구로서 역할을 하고 근처 공기 유입구(34)를 방출하는 임계 오리피스(120)를 통하여 동작한다. 선택적으로, 일탈판(57)은 연소촉매(100)쪽으로 유입구(34)로부터 공기와 부산물 스트림(105)의 혼합을 허용하게 한다. 따라서, 부산물 스트림(105)은 유입구(34)에서 공기의 공기 유입물(107)과 부딪치어 혼합된다. 공기 유입물은 연소영역(60) 내에 촉매정화를 향상시키기 위해 예비 가열된다. 예를 들어, 공기 히터(37)(도1)는 변형기(12)에 유입구(34)를 따라서 일열로 제공된다. 다르게는, 유입구(34)가 도3에 개략적으로 나타난 바와 같이 연소 영역(60)을 통하여 연결될 수 있다. 결과 혼합물은 연소촉매(100)쪽으로 그를 통해 이동하여 그곳에서 정화된다. 다음, 연소 부산물이 연소영역(60)을 통하여 이동하며, 결국적으로 영역(62)내에 스트림 변형공정을 열적으로 지지하고 코일을 가열한 후에, 연소 배기 포트(38)에서 변형기(12)를 빠져 나온다.

변형기(12)는 종래 스트림 변형 디바이스보다 상대적으로 낮은 온도로 동작한다. 변형기(12)가 그 생성으로 지속적으로 수소를 정화하기 때문에, 스트림 변형 반응이 그 평형 한계로부터 이격지게 양호하게 실시된다. 평형 한계가 일반적으로 스트림 변형 메탄올인 경우에는 주요한 것이 아닐지라도, 스트림 변형은 메탄(천연가스)의 경우에는 매우 주요한 것이다. 상대적으로 낮은 온도 변형공정에서 비반응된 반응물은 프로세스로부터 수소의 연속적인 사이클 동작으로 인하여 결국적으로 반응하게 된다. 본 발명 하에서는, 스트림 변형 프로세스가 대략 250°C 내지 600°C에서 동작한다. 메탄올을 변형하기 위해서 변형기의 작동 온도가 대략 250°C 내지 300°C 이 된다.

막 튜브(54)에서 적절한 압력차를 창출하기 위해서는, 액체 메탄올과 물이 대략 6 내지 20대기압에서 소오스(32)에 의해 제공되어 펌프되어야 한다. 폴리싱 단계는 폴리싱 영역(66) 내에서 대략 1 내지 3대기압으로 실행되어야 한다. 수소전달영역(64) 내에 압력은 기본적으로 폴리싱 영역(66) 내에 압력과 동일하도록 실행되어야 한다. 변형 프로세스는 막 튜브(54)를 횡단하여 대체로 압력차를 제공하도록 6 내지 20대기압에서 작용하여야 한다. 임계 흐름 오리피스(120)는 변형영역(62)(6 내지 20대기압)에서 연소영역(60)내에 일 대기압으로 압력강하를 제공하는 크기로 이루어진다. 따라서, 부산물 스트림(105)이 대략 1대기압에서 연소영역(60)에 유입된다. 이러한 사실은 대략 1대기압에서 유입구(34)에서 공기 지원동작이 이루어져, 저렴한 비용의 공기 송풍기(36)의 사용이 가능한 것이다.

일반적인 연료 셀(16)을 공급하기에 충분한 변형기(12)용 치수는 상대적으로 작다. 수소의 분 당 10리터 (21ft<sup>3</sup>/시간)가 연료 셀(16)에 전기적 에너지의 1킬로와트를 발생하기에 충분하다. 1킬로와트 연료 셀(16)을 지지하기에 충분한 본 발명에 스트림 변형기(12)는 15 내지 16인치 길이에 대략 3인치 직경인 것이다. 체적용량의 산출을 증가시키기 위해서, 변형기(12)의 길이가 증가되거나 또는 변형기(12)의 직경이 증가된다. 변형기(12)용 체적용량 산출물은 변형 프로세스에 노출되는 막(56)의 구역에 의해 주로 제한을 받게 된다. 변형기(12)의 길이 또는 변형기(12)의 직경의 증가는 막 튜브(54)의 노출 영역을 증가하여 변형기(12)용 수소 출력을 증가한다. 그런데, 복합 표준 사이즈 변형기(12)는 공통 연소지대 내

에서 평행하게 이용될 수 있는 것이다.

도4는 공동 연소영역(60')을 한정하는 확대된 최외측 금속튜브(50')를 가진 변형 변형기(12')의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다. 상대적으로 대형인 연소영역(60')내에서, 예를 들어 각각의 튜브(52, 54, 56)의 조합체와 같은 복수 변형기 튜브(51)는 이격공간 관계로 배열된다. 설명을 명료하게 하기 위해 도4에 도시하지 않았지만, 변형기(12')는 피드스톡 유입구, 산출 수소 배출구, 및 연소가스 배출구를 구비하는 것이다. 공동 공기 유입구(34)는 공동 연소영역(60')에 공기를 제공한다. 예견할 수 있는 바와 같이, 각각의 변형 튜브(51)는 공동 연소영역(60')에 부산물 스트림(105)(도4에는 도시 않음)을 제공한다.

도3으로 돌아가서, 변형기(12)는 작동을 위해서는 초기화되어야 한다. 일반적으로, 변형영역(62)은 만일 메탄올이 피드스톡이면, 대략 150°C 내지 200°C로 상승되거나 또는 만일 탄화수소가 피드스톡이면 300°C 내지 500°C로 상승되어야 한다. 변형 프로세스가 일단 개시되면, 연소 연료로서 제공된 량의 수소를 구비하는 부산물 스트림(105)은 연소영역(60)에 유입되고, 연소촉매(100)와 마주치며, 스트림 변형 프로세스를 열적으로 지원하도록 연소된다. 연소 촉매만이 부산물 스트림(105)을 접화하는데 수소를 제공(공기와 혼합)할 필요가 있다. 따라서, 시동 변형기(12)에 목적은 대략 150°C 내지 200°C(메탄올 변형인 경우)으로 변형영역(62)을 상승시킨다.

도3에 도시된 바와 같이 튜브(56)의 센터 내로 또는 변형 촉매(102)내로 삽입되는 단순한 카트리지형 전기저항 히터(140)가 변형기(12)의 동작을 개시한다. 다르게는, 저항 히터가 유입구(30)에 제공된 메탄올과 워터피드를 가열하는데 사용된다. 임의 경우에, 변형 촉매(102)는 충분히 높은 고온(150 내지 200)에 이르며, 변형반응이 개시되어 연소촉매(100)가 부산물 스트림(105)에 있는 수소와 반응한다. 50 내지 100 와트 저항 히터(140)가 미소전력에 변형영역(62)을 충분히 가열하도록 종래 열 중량연산에 기본하여 적절하여야 한다.

도5는 연소 프로세스로부터 변형 프로세스로의 열전달을 향상시키기 위해 변형영역을 통해 배분된 연소 시스템을 가진 본 발명의 다른 형태를 부분 단면으로 설명하는 도면이다. 도5에서, 변형기(212)는 예를 들어 연료 셀(도5에 도시 않음)에 적용하는 정화수소를 그 배출구(214)에서 제공하고 예를 들어 메탄올과 물과 같은 피드 스톱을 그 유입구(230)에서 수용하는 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기이다. 본 발명의 초기 실시예에서는, 변형기(212)가 연소 프로세스를 지지하도록 그 부산물 스트림에 수소의 선택된 부분을 남겨둔다. 연소 부산물은 배기 포트(238)를 빠져나간다.

변형기(212)는 개별적으로 '253a'와 '253b'로 분할되는 단위 평판(253)에 의해 각각의 단위에서 밀봉되는 외부 금속 튜브(252)와, 개별적으로 '255a'와 '255b'로 나누어진 가스켓(255)을 구비한다. 볼트(257)는 각각의 튜브(252)의 단위에서 개별적으로 252a, 252b로 이루어진 견부(252)에 대하여 단위 평판(253)을 고정한다. 수소 정화모듈은 튜브(252)에 대해 대체로 동심으로 그 내에 있으며, 단위 캡(304a, 304b)에 의해 밀봉되는 얇은 백금합금 막을 구비한다. 다르게는, 막 튜브(254)에는, 다공성 카본, 다공성 세라믹, 백금과는 다른 수소 삼투성 금속, 다공성 금속, 및 금속 코팅된 다공성 카본과 다공성 세라믹과 다공성 금속을 구비하는 백금합금과는 다른 수소 선택성 및 수소-삼투성 물질이 포함된다. 예견할 수 있는 바와 같이, 튜브(254)와 캡(304)이 튜브(252) 내에서 임의 모양(도시 않음)으로 지지될 수 있다. 단위 캡(304b)은 평판(253b)을 통해 배출구(214)와 소통하고 그리고 산출 수소 스트림(303)은 배출 포트(214)로부터 배출된다. 양호하게는 메탄생성 촉매인 폴리싱 촉매 베드는 도3에 도시되고 전술된 바와 같이 막 튜브(254)(도시 않음)의 연구축에 배치된다.

유입구(230)는 벽(253a)을 통해 지나가서 증발 코일(230a)에 결합된다. 코일(230a)의 배출구(231)는 튜브(254)의 외부를 제외하고 튜브(252) 내에 있는 것으로 한정된 변형 영역(262)에 직접 공급된다. 또한, 연소 코일(250)은 변형영역(262) 전체에 안에 배치되어 배분된다. 설명된 특정한 실시예에서, 코일(250)은 나선형 모양의 막에서 튜브(254)를 둘러싸서 전체 변형영역(262)을 통해 연장된다. 연소촉매(302)는 단위(250a)에 또는 그 근처에 코일(250) 내에 배치된 또는 코일(250)의 길이를 따라서 그 안에 배치된다. 코일(250)의 단위(250a)는 후술되는 바와 같이 연료 스톱을 수용하고 그리고 연소는 코일(250)을 따라서 연료스톡의 이동하여 그 안에 연소촉매(302)와 마주친다. 코일(250)이 변형영역(262) 전반에 걸쳐 균일하게 연장되고 그리고 코일(250)이 주요 표면을 제공하기 때문에, 급하고 양호하게 분포된 열전달이 코일(250) 내에서 발생하는 연소프로세스로부터 주위 변형영역(262)으로 발생한다.

변형영역(262)은 도판(221)으로 그 배출구(220)에서 벽(253b)을 통하여 결합한다. 도판(221)은 연소 프로세스를 막 튜브(254)를 가로질러 허해지지 않는 성질을 가진 선택된 량의 수소를 구비하는 수소 변형부의 부산물과 같은 부산물 스트림(205)을 운반한다. 도판(221)은 부산물 스트림(205)을 압력 감소 밸브에 공급한다. 다음, 부산물 스트림(205)이 강하 압력으로 유입 매니폴드(207)안으로 연속된다. 매니폴드(207)는 연료 셀의 음극성분에서 방출공기에 또는 공기 송풍기에 결합되는 공기 유입구(209)와, 연소 코일(250)의 유입구(250a)에 또는 그 근처에 혼합영역(213)으로 연소공기를 운반하는 공기 통로(211)를 구비한다. 연소연료는 부산물 스트림(205)에 의해 제공되어 스톱되어, 혼합구역(213)과 연소코일(250)의 유입 단위(250a)에서 수입연소 공기와 혼합한다. 코일(250)내에 연소촉매(302)는 연료 스트림(205)을 접화하며, 변형영역(262) 전반에 걸쳐 양호한 배분 모양으로 효율적이고 빠른 열전달을 이룬다.

연소 시스템의 코일 또는 나선형 모양이 예를들어 코일(250)으로 설명되었지만, 다른 모양이 변형영역(262) 내에 연소 시스템으로 이용될 수 있다. 예를 들면, 일반적인 관형 구조로 변형 영역(262)전반에 걸쳐 배분되는 형태 변형을 고려할 수 있다. 이후 보다 충실하게 설명되는 바로서, 도7에 설명된 역전류 연소 시스템이 변형영역(262) 전체에 걸쳐 균일한 열분포를 향상시키었다. 따라서, 변형영역(262)전반에 걸쳐서 연소 시스템을 배분하는 이점은 특정한 구조의 변화를 주어 달성될 수 있는 것이다.

스트림 변형기(12)(도13)에서, 연소 프로세스는 튜브(52)의 외부에 변형영역을 둘러싸는 영역에서 발생되며(도3), 금속 튜브(52)안으로 그를 가로질러 이루어지는 열전달을 필요로 한다. 튜브(52)의 내부면으로부터, 열전달은 변형영역을 가로질러 이동하여 발생된다. 그런데, 스트림 변형기(212)에서는, 코일(250)내에 변형영역(262) 내에 전반에 걸쳐서 배분 발생되는 열이, 변형영역(262) 전반에 걸쳐 보다 빠르게 양호하게 전달된다. 기본적으로, 연소 프로세스는 변형 영역(262)전반에 걸쳐 전해져 배분되어진다. 열

전달은 변형가스의 흐름이 코일(250)위와 둘레로 바로 통과하기 때문에 형성된다. 일반적으로, 코일(250)은 변형기(12)에 튜브(52)에 의해 주어진 표면구역과 대비하여 연소부와 변형부 사이에서 열을 전달하기 위한 현격하게 큰 표면 구역을 제공한다. 열에너지는 변형영역으로 전달할 필요가 없으며 변형영역을 가로질러 이동하는 것이지만, 변형영역 내에서 발생하여 변형영역 전반에 걸친 외부방향 방향을 이루는 것이다.

도6은 변형영역 전반에 걸쳐 연소 열 에너지를 분배하고, 변형 프로세스로부터 기화 프로세스를 격리시키는 이점을 제공하는 본 발명의 다른 실시예를 설명하는 도면이다. 일반적으로, 피드스톡의 기화의 양호한 온도는 예를 들면, 400°C-650°C는, 수소 변형용의 양호한 온도 예를 들면 250°C-500°C보다 크다. 도6에서, 스트림 변형기(312)는 변형 영역(362)을 그 안에서 한정하는 외부금속 튜브(352)를 구비한다. 튜브(352)는 개별적으로 '352a' 및 '352b'로 있는 각각의 단부에서 건부(352)를 구비한다. 기화 모듈(340)은 튜브(352)의 건부(352a)에 부착된다. 모듈(340)은 변형 영역(362)과 상판하여 고립배치된 기화실(342)을 형성한다. 보다 특정하게는, 모듈(340)은 폐쇄된 단부(344b)와 개방된 단부(344a)를 가진 원통형 배럴(344)을 구비한다. 단부 평판(346)과 가스켓(348)은 예를 들어 배럴(344)의 다른방향 개방단부(344a)를 폐쇄하도록 기화실(342)을 밀봉한다. 배럴(344)의 폐쇄단부(344b)는 튜브(352)의 건부(352a)에 결합된다. 이러한 방식에서는, 가스켓(350)과 함께는 폐쇄단부(344b)가 튜브(352)의 단부를 밀봉하여, 변형실(362)을 밀봉한다. 기화실(342)과 변형실(362)을 고립시키며, 기화가 변형실(362)에 양호한 온도보다 높은 온도에서 양호하게 발생한다.

유입구(330)는 단부 평판(346)을 통과하여, 기화실(342) 내에 배치된 코일(230a)쪽으로 제공된다. 다음, 코일(230a)의 말단부가 배럴(344)의 폐쇄 단부(344b)를 통해 지나가서 변형실(362)쪽으로 제공된다. 이러한 방식에서는, 기화 피드 스톡, 예를 들면 메탄올과 수증기가 영역(362)으로 유입되어 변형영역(362) 전반에 걸쳐 분포된 변형촉매(400)와 화학적으로 상호 반응한다.

기화실(342)은 연소영역(362)을 통해 연장되는 대용 도관(370)을 따라서 연소 배기부를 통과하는 배출구를 구비한다. 이러한 방식에서는, 연소배기부의 열 에너지가 변형영역(362)안으로 도관(370)을 통하여 전달된다. 다시, 변형영역 내에서 전반적으로 열 에너지를 배분하는 작업은 열전달 배분과 비율을 향상한다. 예를 들면, 기화실(342)은 대용 도관(370a, 370b)안으로 연소가스가 지나가는 배출구(342a, 342b)를 구비한다. 연소 배기는 연소영역(362)과 상판하여 고립되어 유지되지만, 연소배기 열 에너지는 연소영역(362)안으로 도관(370)을 통하여 이동한다. 도관(370)은 건부(352b)에 고정된 단부 평판(353b)을 통해 지나가고, 연소배기물은 대기로 방출된다. 열전달이 향상되고 그리고 실외 도관(370)을 따라서 흐름과 난류에 대한 저항의 정도는 배플(371)을 사용하여 제어할 수 있다.

상술된 실시예에서, 변형영역(362)에서 발생하는 변형은 판형상 필라들 합금막(354)을 가로질러 수소의 이동을 지원한다. 막(354)은 필라들 합금을 제위치에 사용할 수 있는 다른 수소-삼투성 및 수소-선택성 성분은 다공성 카본, 다공성 세라믹, 수소-삼투성 금속, 다공성 금속 및 금속 코팅된 다공성 카본과 다공성 금속을 구비한다. 단부 캡(304)의 수단으로 각 단부에 밀봉된 판형 막(364)은 변형기(312)의 배출구(314)에 산출 수소 스트림을 공급한다. 플러싱 촉매 베드(도시 않음)는 도3에 도시된 바와 같이 막막(354)의 삼투촉매 배치된다. 양호한 플러싱 촉매는 메탄생성 촉매이다.

변형영역(362)에서 활용가능한 모든 수소를 회색시키지 않는 성질로, 잔류 수소는 부산물 스트림(305)에서 소산되어 기화 모듈(340)용 연료 스톡을 제공한다. 보다 특정하게는, 변형영역(362)이 단부 평판(353b)을 통해 지나가는 도관(321)과 결합한다. 도관(321)은 연료 스톡으로서 그 안에 잔류하는 선택된 수소량을 구비하는 부산물 스트림(305)을 운반한다. 도관(321)은 압력 감소 밸브(323)를 통해 지나가고 유입구 매니폴드(307)에 저하된 압력 연료 스톡 흐름부(305')를 제공한다. 유입구 매니폴드(307)는 예를 들면 연소공기와 저하된 압력 부산물 스트림(305')의 혼합동작을 증진하고 연소공기를 수용하는 도5의 유입구 매니폴드(207)와 유사한 모양으로 동작한다. 혼합영역(313)에서 서로 혼합되는 합성된 연소공기와 스트림(305')으로, 정화기(319)가 그 연소를 트리거 한다. 정화기(319)는 글로우 플러그, 스파크 플러그, 촉매 등과 같은 다양한 디바이스이다. 그런데, 변형기(312)의 양호한 형태에서는, 고전압 스파크 정화 또는 가능하게는 글로우 플러그가 대체가 용이하고 장기간 신뢰성이 있는 정화기(319)로서 양호하게 고려될 수 있다.

기화 분리에 더하여, 변형기(312)는 또한 연소영역에서의 배기와 연소 개시부 사이에 양호한 저압력 감하부의 이점을 제공한다. 변형기(312)의 구조는 도관(370)이 연소 배기가스의 흐름에 대한 감소제어된 저항을 제공하는 대체로 작진 도관이기 때문에 저압력 연소공정을 제공한다. 저압력 연소공정으로, 유입 매니폴드(307)의 유입구(309)에 제공되는 연소공기는 상당히 낮은 압력과 상당히 저렴한 비용의 공기 송풍기(도6에는 도시 않음)에 의해 제공된다.

도7은 본 발명의 다양한 실시예에 적용가능한 다른 연소 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도7에서, 이중벽 외형상 전류 연소기(450)는 공기 스트림(423)과 부산물 스트림(421)을 수용하는 유입구 매니폴드(452)를 구비한다. 부산물 스트림(421)은 부산물로서 변형 프로세스를 통해 취해지지만, 연소용 연료 스톡으로서 그 안에 성질상 잔류하는 선택된 량의 수소를 구비한다. 부산물 스트림(421)은 내부 도관(425)을 따라서 이동하며 혼합영역(413)에서 도관(425)을 빠져 나간다. 공기 스트림(423)은 내부 도관(421)과 마주친다. 혼합영역(413)은 부산물 스트림(421)과 같은 연료가스와 공기 스트림(423)과 같은 연소공기의 혼합물을 그들 따라서 운반하는 내부 튜브(430)를 포함한다. 튜브(430)는 매니폴드(452)의 일부분을 형성하는 단부(430a)에서 폐쇄된다. 그런데, 튜브(430)의 개방단부(430b)는 외부 혼합영역(415)안으로 연소공기와 혼합연료가스를 방출한다. 외부 혼합영역(415)은 외부 튜브(432)에 의해 한정된다. 튜브(432)는 단부(432a)를 통하여 지나가는 매니폴드(452)를 가진 그 단부(432a, 432b)의 각각에서 폐쇄된다. 연소촉매(440)는 영역(413, 415) 전반에 걸쳐 분포된다. 다르게는, 연소촉매(440)는 혼합영역(413)에 또는 그 근처에 튜브(432) 내에 집중배치 될 수 있다.

연료 가스와 연소공기의 혼합물이 매니폴드(452)의 배출구에서 촉매(440)와 먼저 마주칠 때에 최고 온도 연소가 발생한다. 가스 혼합물이 튜브(430)를 따라 이어져서 그들 따르는 촉매(440)와 마주침으로서, 연속적인 연소이지만 일반적으로 점진적으로 저하되는 온도로 발생한다. 가스 혼합은 그 개방단부(430b)에



서 튜브(430) 밖으로 연속하여, 튜브(432)를 따라서 역방향으로 뒤로 이동하여 보다 많은 촉매(400)와 마주친다. 그러한 결과로서, 열 에너지는 튜브(430, 432)의 길이를 따라서 생성되어 배기 포트(435)에 가스 배기구를 빠져나간다.

일반적으로, 상당한 온도 기울기가 연소 촉매 베드를 따라서 존재하며, 최고온부분은 연료가스와 연소공기가 연소 촉매 또는 정화기 디바이스와 먼저 마주치는 곳에 있다. 상기 상당한 온도 기울기는 특히, 전체적으로 균일한 온도로 도입되는 것이 가장 바람직한 변형 프로세스에 열 에너지를 적용할 시에는 바람직하지 않은 것이다. 본 발명 하에서, 연소기(450)는 종래 연소 베드와 대비되는 길이를 따라서 보다 균일한 온도 기울기를 제공하는 것이다. 예를 들면 매니폴드(452) 근처인 연소기(450) 내에 최고온 가스는, 튜브(430)를 통하여 예를 들어 배기 포트(435) 근처에 연소기(450)내에 최저온 가스에 열 에너지를 방출한다. 가스의 최저온 부분과 가스의 최고온부분을 열적으로 결합하여, 전체적으로 보다 균일한 온도 기울기가 연소기(450)를 따라서 존재한다.

도8은 연소 베드의 길이(L)(x축)와 그를 따르는 온도(T)(y축)와의 사이에 상관관계를 설명하는 도면이다. 도8에 곡선(460)은 종래 연소베드 전반에 걸친 온도에 현격한 강하와 종래 연소 베드의 개시동작부에서의 대체로 보다 높아진 온도를 설명하는 도면이다. 그런데, 곡선(462)은 연소기 디바이스(450)의 사용으로 획득되는 예를 들어 일층 균일한 보다 평평한 온도 기울기를 설명하는 것이다. 보다 특정하게는, 앞과 균일한 수준의 곡선(462)은 연소기(450)의 길이를 따라서 균일한 온도를 나타낸다. 따라서, 연소기(450)는 열 에너지의 보다 균일한 분산을 변형 영역에 제공하는 것이다.

도9에 대체로 직선인 디바이스로서 설명되었지만, 연소 디바이스(450)의 미중-벽 구조가 다른 모양으로, 예를 들면 나선형으로 형성될 수 있으며 연소 시스템으로서의 본 발명의 다양한 실시예에 적용될 수 있는 것임을 이해할 수 있는 것이다.

다른 연소 및 기화특징에 더하여, 수소 정화의 다른 방법이 본 발명 하에서 스트림 변형기에 이용되는 것이다. 관형 및 동심-관형 구조에 더하여, 평면 막 구조가 내부 수소 정화부를 스트림 변형기에도 이용될 수 있는 것이다.

도9는 평면 막 구조를 사용하며 본 발명에 따르는 내부 수소정화부를 가진 스트림 변형기의 부가적인 실시예를 개략적으로 설명하는 도면이다. 도9에서는, 변형기(512)가 그 각각의 개방 단부에서 건부(550a, 550b)를 가진 외부 금속 튜브(550)를 구비한다. 튜브(550)내에서, 금속 변형동작 촉매 튜브(552)와 금속 폴리싱 촉매 튜브(556)는 튜브(550)의 길이를 따라서 대체로 평행한 관계로 놓여있다. 예상할 수 있는 바와 같이, 튜브(552, 556)사이에서 다양한 기하형상 구조와 관계가 이용될 수 있다. 변형 촉매 튜브(552)는 변형촉매(502)를 함유하며, 변형 영역(562)을 확립한다. 유사하게, 폴리싱 촉매 튜브(556)는 폴리싱 촉매(504)를 함유하며, 폴리싱 영역(564)을 확립한다. 단부 평판(590)과 가스켓(592)은 건부(550a)와 결합되어 튜브(550)를 밀봉한다. 유입구 포트(530)는 메탄올과 물과 같은 액체 피드스트림을 단부 평판(550)을 통하여 기화 코일(530a)에 운반한다. 설명된 특정한 실시예에서는, 코일(530)이 튜브(552)의 일 단부 주위를 감싸고 단부 평판(590)에 제공된 연소 배기 포트(538) 근처에 배치된다. 기화 코일(530a)은 튜브(552)의 단부(552a)에 결합되며, 기화 피드스트림은 코일(530a)을 빠져나와서 변형영역(562)에 유입된다.

평판 막 모듈(554)은 건부(550b)와 결합되며, 튜브(552, 556)의 외부에 제외한 튜브(550)내에 연소영역(560)을 완결하도록 튜브(550)의 단부(550b)를 밀봉한다. 평판 막 모듈(554)은 개질-리치(reformate-rich) 가스 흐름부(501)를 수용하도록 튜브(552)에 결합되고, 산출물 또는 수소 스트림(503)을 제공하도록 도관(529)과 결합하고, 그리고 영역(560)에 연소를 지지하도록 연료 스트림으로서 부산물 스트림(505)을 제공하도록 도관(521)에 결합된다. 일 튜브(552) 이상의 것이 사용된다. 본 발명의 서두에 상술된 실시예에 부산물 스트림(505)은 변형 공정으로부터 취해지지 않고 연소 공정에 적용되는 주어진 량의 수소를 구비한다. 도관(521)은 그 유입구 포트(525)에 연소영역(560)으로 그리고 압력 감소 밸브(523)를 통하여 평판 막 모듈(554)로부터의 부산물 스트림(505)을 운반한다. 연료 유입구 포트(525)에 인접하며, 공기 유입구 포트(528)는 공기 예를 들면, 연소영역(560)으로 송풍기(도시 않음)에 의한 힘을 허용한다. 다르게는, 본 발명의 서두부에 기술된 실시예에 매니폴드가 연소영역(560)안으로 공기와 부산물 스트림(505)을 허용하도록 사용될 수 있는 것이다. 부산물 스트림(505)이 영역(560)에 유입되어 포트(528)에 상호 혼합되어서, 점화기(575)를 지속하여 지나간다. 점화기(575)는 부산물 스트림(505)과 연소공기의 혼합물의 연소를 개시하며 연소 영역(560) 내에 연소공정을 지원한다. 예견될 수 있는 바로서, 이러한 연소공정에서 발생된 열은 증기 코일(530a)에 공급 스트림의 기화를 지원하여 변형영역(562)에 기화 가스를 제공한다. 영역(560)에 연소로 발생되는 열은 변형영역(562)을 직접가열하고 그리고 폴리싱 영역(564)을 가열하는 기능도 한다.

도관(529)은 폴리싱 촉매 튜브(556)의 단부(556b)안으로 산출물(수소) 스트림(503)을 운반한다. 일 튜브(556)이상과 일 도관(529)이상이 사용된다. 산출물 스트림(503)은 불필요한 요소가 중화되는 폴리싱 영역(564)을 통하여 지나가고, 최종 정화 수소 산출물은 튜브(556)의 단부(556a)로부터 배출 포트(514) 밖으로 지나간다. 예를 들어, 폴리싱 촉매(504)가 메탄생성 촉매이면, 산출물 스트림(503)에 주어지는 일산화탄소와 이산화탄소는 상술된 바와 같이 메탄으로 변환된다.

도10은 평판 막 모듈(554)과 튜브(552) 및 도관(521, 529)와의 상관관계를 분해하여 나타낸 설명도이다. 평판 막 모듈(554)은 단부 평판(554a, 554b)을 구비한다. 일련의 막 엔벨로프 평판(590)은 단부 평판(554)사이에서 적층된다. 도10에서 설명되는 본 발명의 특정한 실시예에서는, 개별적으로 590a-590c로 있는 3개의 상기 막 엔벨로프 평판(590)은 단부 평판(554) 사이에 적층된다. 단부 평판(554a, 554b)과 막 엔벨로프 평판(590)은 일반적으로 장방형이며 대응 치수로 이루어진 것이다. 원형과 같은 다른 기하형상을 도시된 장방형 기하형상과는 다르게 사용될 수 있다. 다시 말해서, 평판(554a, 554b; 590a-590c)은 모듈(554)을 형성하도록 브레이징에 의해 함께 결합되어 카드의 덩크와 같은 모양으로 적층된다. 단부 평판(554b)은 고형의 평면 구조이다. 그런데, 단부 평판(554a)은 변형기(512)의 타 부분에 결합되는 유입구와 유출구 포트를 구비한다. 특정하게는, 변형촉매 튜브(552)는 예를 들면 개질 리치 흐름부(501)를 수용하도록 변형 산출물을 수용하는 개질-리치 유입구 포트(592a)에 결합된다. 도관(521)은 부산물 스트림(505)을 모듈(554)로부터 취하도록 개질-배출 배출구 포트(594a)에 결합된다. 설명된 특정 실시예에서



는, 모듈(554)이 산출 스트림(503)을 제공하는 각각이 596a, 598a인 2개 산출물 배출구 포트를 구비한다. 그런데, 일 산출물 배출구 포트만이 임의 실시예에서 사용될 수 있다. 도10에 도시된 도관(529)은 그로부터 산출물 스트림(503)을 수집하도록 포트(596a, 598a)에 결합된다. 모든 포트(592a, 594a, 596a, 598a)는 단부 평판(554a)에 놓여질 필요가 없다. 1개 이상의 포트는 특정한 구조에 필요로 단부 평판(554b)에 배치될 수 있다.

각각의 막 엔벨로프 평판(590)은 단부 평판(554a)의 포트(592a, 594a, 596a, 598a)에 대응하는 구역에 배치되는 포트를 구비한다. 평판 막 모듈(554)로서 적층 동작할 시에는, 상기 다양한 포트가 정렬배치되어 모듈(554)에 의해 이행되는 여과공정으로 그로부터 도관을 제공한다. 각각의 평판(590a-590c)은 개별적으로 598b-598d로 산출물 포트(598)를 구비한다. 포트(598a-598d)는 정렬배치되어 도관(529)으로 그리고 모듈(554)밖으로 산출물 스트림(503)용 도관을 제공하도록 서로 협력동작한다. 이하에 보다 충실하게 설명되는 바와 같이, 예를 들면, 수소와 같은 산출물은 대응 막 엔벨로프 평판(590) 내에 측면으로 포트(598b-598d)로 유입된다. 각각의 막 엔벨로프 평판(590a-590c)은 단부 평판(554a)의 배출구 포트(596a)와 정렬되는 각각의 596b-596d로 있는 포트(596)도 구비한다. 포트(596a-596d)는 평판 막 엔벨로프(590)로부터 이격저서 도관(529) 내로 산출물 스트림(503)을 운반한다. 포트(598b-598d)와 같이, 포트(596b-596d)는 대응 막 엔벨로프 평판(590) 내로부터 측면으로 수소 스트림(503)을 수용한다.

포트(592b-592d)는 단부 평판(554)의 포트(592a)에 정렬배치되어, 튜브(552)로부터 막 엔벨로프 평판(590)으로의 수소-리치 개질 흐름부(501)의 도입을 위한 도관을 제공한다. 각각의 평판(590a-590c)은 부 산물 포트(594b-594d)를 구비한다. 포트(594b-594d)는 막 엔벨로프 평판(590)으로부터 이격저는 부산물 스트림(505)용 도관을 제공하도록 단부 평판(554a)의 포트(594a)에 정렬배치 된다. 포트(592a)내로 수소-리치 개질 흐름부(501)를 가압하여 연소영역(560) 내에 연소공정에 적용하는 포트(594a)에서 부산물 흐름부(505)를 산출하고, 플리싱 영역(564)에 적용하는 산출물 스트림(503)을 산출한다.

각각의 막 엔벨로프 평판(590) 자체는 개별적인 평판 요소의 적층부를 구비한다. 도11은 막 엔벨로프 평판(590)의 각각에서 발견되는 세트로 이루어진 평판 요소 분해하여 나타낸 도면이다. 도11에서, 각각의 평판 요소는 도10과 관련하여 상술된 바와 같이 막 엔벨로프(590)를 통한 소통을 이루는 포트를 구비한다. 그런데, 일부 상기 포트는 대응 평판 요소쪽으로 측면으로 개방되어서, 모듈(554)의 일 부분에 측면방향 접근부를 제공한다.

각각의 막 엔벨로프 평판(590)은 적층부에 최외측 평판으로 좌측 스페이서 평판(600)과 우측 스페이서 평판(602)을 구비한다. 일반적으로, 각각의 스페이서 평판(600, 602)은 내부 개방영역(604)을 한정하는 프레임 구조이다. 각각의 내부 개방영역(604)은 포트(592, 594)에 측면으로 결합된다. 따라서, 포트(592)가 개방 영역(604)에 흐름부(501)를 허용하며, 포트(594)는 개방 영역(604)밖으로의 부산물 스트림(505)을 운반한다. 그런데, 포트(596, 598)는 개방영역(604)과 상반하여 폐쇄되어서 산출물 스트림(503)을 고립시킨다.

각각의 막 엔벨로프 평판(590)도 좌측 막 평판(606)과 우측 막 평판(608)을 구비하며, 각각은 평판(600, 602)의 하나와 대응하는 실내에 인접하여 있다. 막 평판(606, 608)은 각각 외부 금속 프레임(607)에 고정되는 팔라듐 합금 막(610)을 그 중앙부분으로 구비한다. 평판(606, 608)에서는, 모든 포트(592, 594, 596, 598)의 팔라듐 합금 막(610)과 관계하여 폐쇄된다. 각각의 팔라듐 합금 막(610)은 포트(592)를 경유하여 도달하는 수소-리치 개질 흐름부(501)에 인접하여 있는 것과 같이, 개방 영역(604)의 대응 영역에 인접하여 놓여진다. 이러한 사실은 수소가 인접 막 평판(606)의 팔라듐 합금 막을 통해 지나가는 기회를 제공한다. 잔류가스 예를 들면 부산물 스트림(505)은 포트(594)를 통하여 개방영역(604)을 이탈한다.

스크린 평판(609)에는 예를 들면 막(610)의 각각의 실내 또는 삼투측에, 중간 막 평판(606, 608)이 놓여진다. 스크린 평판(609)은 외부 프레임(611)을 구비하고 그리고 스크린(612)을 그 중앙영역에서 소유한다. 포트(592, 594)는 스크린 평판(609)의 중앙영역과 상반하여 밀착되어, 산출물 스트림(503)으로부터 개질-리치 흐름부(501)와 부산물 스트림(505)을 분리시킨다. 포트(596, 598)는 스크린(612)소지 평판 스크린(609)의 실내영역으로 개방된다. 인접 막(610)을 통해 지나가는 수소는 스크린(612)을 따라 통하여 포트(596, 598)로 이동하여 결국적으로 산출물 스트림(503)으로 도관(529)으로 이동한다.

수소-리치 개질 흐름부(501)가 포트(592a)에 유입되어 막(610)에 대한 흐름부를 가압하여, 수소가 포트(596, 598)를 따라서 산출물 스트림(503)으로 그를 통해서 지나간다. 산출물 스트림(505)은 막(610)에서 갈라지고 도관(521)으로 포트(594)를 따라서 이동한다.

브레이징, 가스켓동작, 및 용접을 포함하는 다양한 방법이 개별적으로 또는 조합하여 막 엔벨로프(590a-c)사이와 마찬가지로 평판(600, 602, 606, 608, 609)사이를 가스 기밀하게 밀봉하는데 사용된다.

스크린(612)은 산출물 흐름부(503)용 흐름로를 제공할 뿐만 아니라, 막(610)에 가해지는 압력차를 견디어서 막을 가로질러는, 예를 들면, 산출물 스트림(503)의 수소에 힘을 가하기도 하는 것이다. 도11에 스크린 구조로서만 설명이 이루어졌지만, 이것은 다양한 구조가 막(610)에 적용되는 압력에 대한 지지 기능을 제공하고 그리고 산출물 스트림(503)용 흐름로를 제공하도록 스크린 평판(609)의 개방영역 내에 사용될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 팔라듐 합금 막(610)이 예를 들어 스크린(612)과 같은 적절한 구조체에 의해 양호하게 지지되는 정도에서는 보다 얇고 저렴한 비용의 팔라듐 합금 막(610)이 이용될 수 있다. 스크린(612)에 대한 다른 재료에는 다공성 세라믹, 다공성 카본, 다공성 금속, 세라믹 폼 카본 폼 및 금속 폼(foam)이 포함된다.

본원의 명세서를 통해 기술되는 바와 같이, 얇고 저렴한 비용의 팔라듐 합금 막의 사용은 본 발명 하에서 증기 변형기의 비용을 상당히 감소시키는 것이다. 상기 얇은 팔라듐 합금 막의 사용이 산출물 스트림(503)을 통과하는 일부 오염을 초래하지만, 이어지는 정화 단계가 예를 들면 본 발명의 다수 실시예에서 설명되는 바와 같이 취해지는 것이다.

특정하게 상기 막과 관련하여 가스-기밀 밀봉을 확립시키는 얇은 팔라듐 합금 막의 조작으로 취해지는 제 조단계는, 상기 얇은 팔라듐 합금 막의 섬세한 성질을 고려하여 취해져야 한다. 특히, 예를 들어 액체 상태를 포함하는 단계가 있는 종래의 용접 또는 브레이징 제조단계는 지나치게 얇은(일반적으로 <50μm)

론) 팔라듐 합금 막에 적용할 수 없는 것이다. 특히, 액체 상태재료가 얇은 팔라듐 합금 막과 접촉하면, 막을 용해하여 용융하고, 막의 지나치게 얇은 성질로 인하여, 수용할 수 있는 제조단계로서 역할을 할 수 없는 것이다. 여기에는 얇은 팔라듐 합금 막과 상반된 가스 기밀 밀봉을 확립하는 다양한 방식이 있지만, 본 발명이 목적으로 하는 문제는 팔라듐 합금 막에서 누설과 같은 주요한 손상을 발생하지 않고 얇은 팔라듐 합금 막의 가스 기밀 밀봉을 달성하도록 하는 특정한 제조방법을 제안한 것이다.

본 발명 하에서, 팔라듐 합금 막은 초음파 용접으로 부착되는 중간개재 포일에 의해 인접한 구조체와 상반하여 부착된 가스 기밀 밀봉을 형성한다. 본원에 제안된 제조방법은 예를 들어 도3에 도시된 바와 같이 막 모듈의 관형 형태로 적용되거나 또는 도11에 도시된 바와 같이 평판형태 막 구조체에 적용되는 것이다. 다음, 막 튜브(54)는 단부 캡(304)에 포일을 브레이징하여 결합된다. 본 발명의 평판 막 형태에서는, 포일 은반 막(610)이 평판(606, 608)의 둘레 프레임(607)에 포일을 브레이징하여 부착된다. 금속을 인접하여 적용하면, 울트라-클린 금속 간에 접촉하는 범위로 금속 면을 이격시키어 청결하게 하는 초음파 용접 스트림은 고형체 금속상호간 확산으로 연결되는 결과를 초래한다. 재료의 대응면을 굽는 초음파 동작은 20 내지 60psi의 압력 하에서 행해진다. 상기 재료가 일단 접촉하면, 금속원자는 함께 확산되어 가스기밀 밀봉을 이루는 것이다. 주요한 사실로서, 초음파 용접작업은 액체상태를 필요로 하지 않으며, 적절하게 이행될 때에 얇은 팔라듐 합금 막의 기회를 주지 않는다. 초음파 용접은 상대적으로 낮은 온도를 필요로 하는 것이기 때문에, 재료의 극히 적은 포장작업이 발생한다. 따라서, 초음파 용접은 특히 극히 얇은 팔라듐 합금 막과 상반된 가스 기밀 밀봉을 이루기에 아주 적합한 것이다.

본 발명의 개시된 실시예에서는 초음파 용접이 얇은 팔라듐 합금 막의 표면에 구리 또는 니켈합금 포일을 부착하는데 사용된다. 일단 이러한 첨가성 구리 또는 니켈 합금층이 부착되어지면, 예를 들어 단부 캡(304) 또는 프레임(607)과 같은 인접재료에 브레이징 또는 용접이 행해지는 것이다.

도12 내지 도16은 단부 캡으로 지지되는 관형 팔라듐 합금 구조체로 일반적으로 기술된 도1, 도5, 및 도6에 설명된 바와 같은 막 모듈을 구조하는데 사용되는 성분과 제조단계를 나타낸 도면이다. 도12와 도13은 도14에 설명된 바와 같은 초음파 용접으로 각각 연결 준비된 팔라듐 합금 포일(702)과 구리 또는 니켈 프레임(706)을 설명하는 도면이다. 도15는 관형 구조체에 감겨진 합성 팔라듐 합금 포일과 구리 또는 니켈 프레임 조립체(720)를 나타낸 도면이다. 이러한 구조체에서는, 관형 조립체의 단부 부분이 구리 또는 니켈 재료의 노출 단면을 유지한다. 다음, 단부 캡은 가스 기밀 구조체를 완성하도록 구리 또는 니켈 프레임의 상기 노출 부분에 직접 브레이징 접합된다.

도12 내지 도16을 참고로, 관형 수소 삼투성 금속 막(700)(도17)은 구조체에 동반되는 일반적 방법으로 준비된다. 양쪽 Pd-40Cu 및 Pd-25Ag포일(정상적으로는 250미크론 두께)이 수소-삼투성 막(702)(도12에 개별적으로 도시)으로 사용된다. 카본 스틸 또는 스테인리스 스틸의 어느 하나로 구성된 인장 스프링(704)(도15 내지 도17)은 관형 막 구조체(700) 내에서 지지용으로 상요된다.

제1단계는 도14에 도시된 바와 같이 구리 포일 프레임(706)(정상적으로 500미크론 내지 1250미크론 두께)에 팔라듐-합금 포일(702)을 연결하는 것이다. 팔라듐-합금 포일(702)은 일반적으로 8.9cm폭과 26.4cm길이이고, 구리 포일 프레임(706)은 일반적으로 10.2cm폭과 27.9cm길이이고, 대략 7.6cm폭과 24.1cm길이인 모두 4개측부에서 동일하게 이격된 중앙 절결부를 가지는 것이다. 이러한 사실은 프레임(706)의 중앙 절결부를 점유하는 포일(702)로서 구리 포일 프레임(706)과 팔라듐-합금 포일(702)과의 사이에 0.6cm 겹침부(710)(도14)를 제공한다.

초음파 용접은 팔라듐-합금 포일(702)의 총 4개 엣지에서 구리 포일 프레임(706)과 팔라듐-합금 포일(702)과의 사이에 둘레 가스기밀 밀봉부(712)를 이루는데 사용된다. 압텍크(미국 코네티컷주 셀튼에 소재)회사의 울트라시드 모델40 용접기가 사용된다. 이러한 용접기는 40kHz에서 동작하고 초음파 변환기에 약750W의 파워를 공급한다. 혼(horn)(초음파 변환기에 접속)과 앤빌은 용접기의 정상 동작 중에 조작자에 의해 선택된 비율로 회전한다. 용접은 혼과 앤빌 사이에 금속을 배치하여 초음파 변환기에 파워를 적용하여 이루어진다.

초음파 용접기용 혼과 앤빌은 EDM#3 마우리로 표면 조도를 균일하게 마우리되고 약 0.2cm의 베어링 표면 스트림을 가진 7.0cm직경 치수의 원형체이다. 혼과 앤빌은 질화 티탄늄으로 하드 코팅된다. 일반적인 용접 매개변수에는 다음과 같은 것이 있다. 변환기에 40%전체 파워, 혼과 앤빌 사이에 가해지는 40psi의 압력, 혼과 앤빌의 4rpm회전율, 및 파용접되는 포일에 혼 플로팅(floating)(예를 들면, 혼과 앤빌 사이에 예비설정된 부리 없음). 금속이 용접 공정 중에 접합을 보장하기 위해서, 인접 금속 면은 산소, 그리스 및 오일과 같은 것으로 먼지와 같은 잔재를 청결하게 하여야 한다. 또한, 만일 팔라듐-합금 막 포일(702)과 구리 포일 프레임(706)이 용접에 앞서 담금질된다면, 소프트 금속이 하드 금속보다 초음파 용접에 의해 보다 신뢰성 있게 연결됨으로 유익한 것으로 판단된다.

도14에 도시된 바와 같이 막 조립체(720)를 이루도록 구리 포일 프레임(706)에 팔라듐 합금 포일(702)을 용접한 후에, 용접 밀봉부(712)는 표준 다이(dye) 침투 테스트로 누설이 시험된다. 만일 누설이 없는 것으로 확인되면, 막 조립체(720)는 액세스 다이(excess dye)로 청결하게 되고, 길이방향 둘레 2.8cm(외측 직경)인장 스프링(704), 27.9cm길이의 도15에 도시된 바와 같이 싸여지고, 그리고 정상적으로 0.25cm직경의 스테인리스 스틸 또는 카본 스틸로 제조된다. 다음, 조립체(720)의 대향측 엣지의 겹침부(722)가 초음파 용접으로 연결되어 신규 관형 구조체의 길이를 따라서 랩(lap) 밀봉부(724)를 형성한다. 랩 밀봉부(724)는 상술된 초음파 용접 매개변수를 사용하여 이루어진다. 랩 밀봉부(724)는 원통형 모양에 부합하도록 막 튜브에 대하여 포개진다. 다음, 구리 단부 캡(730)(도16)이 막 튜브 단부에 끼워 설치되어, 표준 구리/인합유를 또는 구리/은/인 브레이징 합금과 수소/공기 또는 탄화수소/공기(예를 들면, 메탄, 프로판, 또는 아세틸렌) 토치를 사용하여 조인트(731)(도17) 위치에서 브레이징 접합된다. 브레이징 합금은 구리 단부 캡(730)과 구리 포일 프레임(706)에만 가해진다. 주의할 것은, 원통형의 조립체(720)에 단부 캡(730)을 결합하는 브레이징 조인트(731)를 이룰으로써, 예를 들어 섬세하고 얇은 포일(702)을 파괴하지 않는, 액체상태 재료에 섬세한 팔라듐 합금 막 포일(702)의 노출이 없는 것이다. 또한, 가스 기밀 밀봉과 브레이징 연결부(731)를 이루는 다양한 초음파 용접(712, 724)도 가스기밀 밀봉을 이루기 때문에, 수소는 변형공정에서 포일(702)을 통하여서만 튜브(700)의 외부로 지나간다. 적어도 일 단부 캡(730)이 막 튜브의 내측부 또는 보어로부터 삼투 수소를 수집하도록 배출구(734)와 포트(732)에 끼워 설치된다.

튜브(700)내에서, 메탄생성 촉매(740)를 이용하여 정화수소를 상술된 바와 같이 막 튜브(700)로부터 취할 수 있다. 따라서, 상기와 같이 구조된 막(700)은 고압력 피드 가스가 막의 실내면에서 수집되는 삼투성 을 가지고, 막 튜브의 외부 면위를 지나가기에 적합한 것이다.

도18은 본 발명의 다른 실시예에 따르는 스트림 변형기(812)를 부분 절취하여 사시도로 나타낸 도면이다. 변형기(812)는 변형기(312)(도5)의 것과 유사한 분리된 기화실(820)을 이용한다. 보다 특정하게는, 변형 기(812)는 입력 도관(830)에서 피드 스톱을 수용하며 그리고 도관(830)은 기화 코일(830a)에서 기화실 (820)안으로 이러한 혼합물을 배급한다. 기화실(820) 내에서 상술된 온도는 입력 도관(830)에 제공된 피 드 스톱을 기화한다. 코일(830a)은 변형실(862)안으로 지나가 개방된다. 따라서, 기화 연료가 변형실 (862)에 유입된다. 챔버(862)는 변형촉매(863)로 채워지고, 스트림 변형은 스트림 변형 영역(862) 내에 서 발생한다. 변형 산출물 스트림(801)은 배출구 도관(852)에서 변형영역(862)을 빠져 나간다. 도관 (852)은 산출물 스트림(801)을 막 모듈(854)로 배급한다. 모듈(854)은 스트림(801)을 부산물 스트림 (805)과 수소 리치 스트림(803)으로 분할 한다.

수소 방출된 개질 부산물 스트림(805)은 압력 감소 밸브(823)로 막 모듈(854)로부터 도관(821)을 따라 이 동하고(도19에 개략적으로 도시), 다음 매니폴드(807)로 이동한다. 매니폴드(807)는 변형기(212)의 매니 폴드(207)와 유사한 모양으로 동작한다. (도5) 보다 특정하게는, 매니폴드(807)에는, 유입구(809)로부터, 예를 들면 압축 공기 공급부로부터 취해진 공기 공급부를 도입하며, 혼합영역(813)에서 스트림(805)과 서 로 혼합이 이루어진다. 정화기(819)는 상호 혼합된 공기와 스트림(805)을 정화하여, 생성 연소기 기화실 (820) 내에서 온도를 상승시킨다. 본 발명의 상술된 실시예에서와 같이, 스트림(805)은 모듈(854)의 팔 라뎀 합금 막을 횡단하여 취해지지 않는 임의 량의 수소를 의도적으로 함유한다. 따라서, 스트림(805)은 기화실(820) 내에서 연소용 연료원으로 동작을 하는 것이다.

배기 포트(842)는 도19에서 명료하게 나타낸 바와 같이, 출력 배기포트(838)와 연소 도관(843)을 통한 챔 버(820)로부터의 연소수소를 운반한다. 도관(843)은 변형실(842)을 통해 지나가며 그 안에 변형공정의 지원으로 전제 변형영역(862)에 열을 분포시킨다. 배기 도관(843)은 지르러미형 튜브를 구비하는 다양한 형태를 취하여 변형영역(862) 전반에 열의 바람직한 균일한 분포와 대체로 표면영역을 제공하는 것이다.

계속하여 도19를 참고로, 막 모듈(854)로부터 나오는 산출물 스트림(803)은 그 안에 메탄생성 촉매(80 4)를 가진 도관(856)을 통하여 이동한다. 도관(856)은 변형영역(862)을 통하여 기화실(820)을 통하여 지 나가, 도관(856)에서 발생하는 메탄생성 공정의 지원을 받아 그로부터 열 에너지를 수집한다. 도관(85 6)의 말단부(814)는 예를 들어 PEM연료 셀(16)(도1)에 적용되는 충분히 정화된 수소를 제공하는 산출물 배출구를 제공한다.

도20과 도21은 도18과 도19의 막 모듈(854)에 각각 이용되는 막 프레임과 삼투 프레임을 설명하는 도면이 다. 도20에서, 막 프레임(870)은 장방향 중앙 절결부(870b)를 가진 원형 구리 또는 니켈 프레임(870a)을 구비한다. 중앙 절결부(870b)와 상관하여 크게 나타난 장방향 팔라뎀 합금 막(870c)은 밀봉부(870d)에서 프레임(870a)에 연결된다. 팔라뎀 합금 막(870c)의 둘레 주위에 밀봉부(870d)를 이루도록 초음파 용접을 사용하며, 가스기밀 밀봉부를 프레임(870a)과 막(870c) 사이에 생성한다. 끝으로, 막 프레임(870)은 피 드 매니폴드 구멍(872)과 삼투성 매니폴드 구멍(874)을 구비한다.

도21에서, 삼투성 프레임(876)은 중앙 절결부(876a)를 구비한다. 절결부(876a)는 막(870c)에 대한 치수 와 일반적으로 대응하고 대략 장방향상인 제1부분을 구비한다. 절결부(876a)의 이러한 부분은 와이어 메 시 스페이서(876b)에 의해 점유된다. 와이어 메시 스페이서(876b)의 장소에 사용할 수 있는 다른 재료에 는 다공성 발포형 세라믹, 다공성 발포형 카본, 및 다공성 발포형 금속이 포함된다. 절결부(876a)의 제2 부분은 둘레 외부방향으로 연장되어, 그 안에 와이어 메시 삽입체(876c)를 함유하고 삼투형 매니폴드 (884)를 형성한다. 프레임(876)은 예를 들어 프레임(870b)의 면에 부착되어 막(870c)을 수용하도록 프레 임(870)과 면 대 면 접촉부를 수용하게 홈이 파여있다. 끝으로, 삼투형 프레임(876)은 피드 매니폴드 구멍(882)을 구비한다.

예거할 수 있는 바와 같이, 프레임(870)과 프레임(876)은 외부 직경이 대응하고 임의 부분은 적층 시에 정렬 배치된다. 예를 들면, 피드 매니폴드(872)는 피드 매니폴드(882)에 정렬배치된다. 또한, 삼투형 매니폴드(874)는 대체로 대형 삼투형 매니폴드(884)와 정렬된다. 따라서, 이하에서 보다 충실하게 설명 되는 바와 같이 다른 성분으로 적절하게 적층되면, 막 모듈(854)은 상술된 바와 같이 스트림(803, 805)으 로 스트림(801)을 분할하도록 확립할 수 있다.

도22는 모듈(854)용의 일련의 흐름 정렬을 형성하도록 적층된 프레임(870, 876)의 사용을 설명하는 도면 이다. 도22에서 삼투 프레임(876)은 예를 들어 도22에 설명된 바와 같이 위와 아래에 각각의 측부에 막 프레임(870)을 가진 중앙 위치를 점유한다. 프레임(876)의 피드 매니폴드(882)는 프레임(870)의 삼투 매 니폴드(874)와 정렬 배치된다. 피드 프레임(880)은 도22에 설명된 바와 같이 위와 하부에 프레임(870)과 같이 프레임(870) 각각의 외부방향 측부에 배치된다. 각각의 프레임(880)은 프레임(870, 876)의 것과 대 응하는 원형 모양으로 이루어진다. 각각의 프레임(880)은 프레임(870, 876)의 구멍(876)과 정렬되어 통 일 높이로 대응적으로 결합하도록 측면 외부방향으로 연장되는 개방 중앙 영역을 구비한다. 각각의 프레 임(880)은 또한 중앙 절결부에 상관하여 분리된 삼투성 매니폴드 구멍(887)을 구비한다.

따라서, 도22에 설명된 장치에서는 일련의 흐름 구조가 연속성 막(870c)을 순차적으로 피드 가스가 횡단 하는 방향으로 향해지는 것을 제안한 것이다. 예를 들면, 도22에서 설명된 것은 성분 적층부를 통해 상 방향으로 이동하는 피드 가스를 고려한 것이다. 피드 가스가 최저 프레임(880)의 중앙 개방영역에 유입함 으로서, 수소가 최저 막 프레임(870)의 막(870c)을 통해 지나가는 기회를 가지는 것이다. 예거할 수 있는 바와 같이, 최저 막 프레임(870)을 횡단하는 상기 수소는 삼투 프레임(876)의 개방영역으로 이동하여, 포 획을 위해 성분 적층부 밖으로 매니폴드(884, 874)를 통과하는 방식으로 이동된다. 도22의 일련의 유동 장치는 막(870c)을 통해 피드 가스가 지나가는 제2회회를 제공하는 것이다. 보다 특정하게는, 피드 가스 는, 삼투 프레임(876)의 피드 매니폴드(882)를 통과하고, 삼투 프레임(870)의 피드 매니폴드(872)를 통해서, 최저 프레임(870)의 피드 매니폴드(872)와 최고 피드 프레임(880)의 중앙 개방영역으로, 최저 프 레임(880)의 개방 중앙 영역으로부터 이동한다. 이러한 개방 중앙영역에서는, 피드 가스가 제2팔라뎀 합

금 막에 노출된다. 보다 특정하게는, 상부 프레임(880)의 개방영역에 유입으로 피드 가스에 잔류하는 수소는 상부 막 프레임(870)의 막(870c)에 노출된다. 이러한 상부 막(870c) 횡단 수소는 상부 프레임(876)의 중앙 개방 영역에 유입하여 포획용 매니폴드(884, 874, 887)를 따라 이동한다.

예견할 수 있는 바와 같이, 부가적인 유사한 성분이 도22에 설명된 장치에 적층되어 일련의 모양으로 팔라듐 합금 막에 피드 가스의 노출기회를 연속적으로 제공한다. 실질적인 기구는 평판 형상 막 모듈(554)와 관련하여 상술된 바와 같이 성분 적층부안으로 피드 가스를 가압하고 수소가스를 포획하는 배출구와 유입구 포트와 단부 평판을 구비하는 것이다.

도22에 설명된 바와 같은 일련의 흐름 장치에서는, 피드 가스 스트림이 제1막 표면, 다음 제2막 표면 위로 흐르도록 방향지는 것이다. 상기 일련의 흐름 장치는 막 모듈 성분 적층부에 각각의 막 위를 통과한 후에 피드 가스 스트림 성분의 혼합을 조성하는 것이다.

도23은 예를 들어, 피드 스트림이 분리되고 팔라듐 합금 막에 노출할 기회를 가지는 평행한 흐름 구조를 제공하는 막 모듈 성분용의 제2장치를 설명하는 도면이다. 도23에서, 상부 프레임(870')은 상술된 상부 프레임(870)과 대응하는 것이지만 라피네이트(refillate) 매니폴드(875)도 구비하는 것이다. 유사하게, 상부 프레임(876')은 상술된 상부 프레임(876)에 대응하는 것이지만, 라피네이트 매니폴드(885)도 구비하는 것이다. 라피네이트 매니폴드(885, 875)는 프레임(870', 876')이 도23에 설명된 바와 같이 적층될 시에 그 사이에 유체소통을 위해 정렬 배치되는 것이다.

도23에 설명된 장치는 팔라듐 합금 막(870c)을 횡단하는 피드 가스의 평행한 흐름이 이루어지게 한다. 보다 특정하게는, 하부 피드 프레임(880)의 개방 중앙영역에 피드 가스의 유입을 고려한 것이다. 상기 피드 가스는 하부 프레임(870')의 막(870c)에 노출된다. 결과적으로, 피드 가스의 일부는 하부 막(870c)을 횡단하여 갈라져서, 구멍(875, 885)에 의해 이루어지는 라피네이트 채널을 따라 이동하거나 또는 구멍(872, 882)을 따라 이동하여, 결국적으로 상부 피드 프레임(880)의 개방 영역에 유입된다. 이러한 지점에서, 피드 가스는 상부 프레임(870')의 막(870c)에 노출된다. 따라서, 그 안에 주어진 수소가 막(870c)을 횡단하여 상부 프레임(876')의 중앙 개방영역 안으로 이동한다. 그 후, 상기 수소는 프레임(870')의 프레임(876', 874)의 매니폴드(884)를 따라서 지나간다. 상기 평행한 흐름 구조에서는 막 표면 위에 모든 피드 채널은 공통 피드 공간 매니폴드로부터 공급된다. 이러한 사실은 유동 피드 가스 스트림을 위한 제압 강하에 우호적인 것이다.

도22와 도23에 설명된 바와 같이 적층된 막 성분으로 이루어진 장치는 막 모듈을 통한 피드 가스의 평행한 또는 일련의 개별적인 흐름을 허용하는 것이다. 피드 프레임(880)이 양립성이기 때문에, 단일 막 모듈에서 일련의 흐름과 평행한 흐름 적층 장치를 연할 수 있는 것이다. 보다 특정하게는, 도22에 설명된 바와 같은 장치는 도23에 설명된 장치에 인접하여 적층될 수 있는 것이다. 상기 장치의 복합 조합은 본 발명에서 설명되는 수소 정화의 제1단계를 이루는데 바람직한 단일 막 모듈로 제공되는 것이다.

도24는 막 모듈에 합체되는 추가 프레임 성분을 설명하는 도면이다. 도24에서, 배기 프레임(890)은 피드 매니폴드 구멍(892), 상부 매니폴드(894), 및 라피네이트 매니폴드(895)를 구비한다. 예견할 수 있는 바로서, 도22와 도23에서 설명된 바와 같은 막 모듈에 적층 배기 프레임(890)은, 상술된 바와 같이 막 모듈의 다른 방법 작용 조작 없이, 구멍(892)을 통한 피드 가스의 통과, 구멍(894)을 통한 수소 산출, 및 구멍(895)을 통한 라피네이트의 통과를 허용하는 것이다. 배기 프레임(890)은 프레임(890)을 통한 고온 연소 배기가스를 측면 통로를 제공하는 배기 매니폴드(897)도 구비한다. 예견할 수 있는 바로서, 배기 매니폴드(897)는 구멍(892, 894, 895)과 상관하여 분리되어 있다. 배기 프레임(890)을 통해 지나가는 고온 배기가스는 프레임(890)을 구비하는 막 모듈의 온도를 상승시키면서 시동 중에 막 모듈의 가열을 빠르게 한다. 배기 프레임(890)은 본원에 기술된 바와 같이 종래 브레이징, 가스켓작업 또는 용접기술로 다른 프레임 부재와 함께 막 모듈의 적층 성분 구조에 합체된다.

본원에 설명된 바와 같은 평면형 성분의 적층 동작과 구조는 종래 브레이징, 가스켓작업 또는 용접방법을 사용하여 적층식 성분 막 모듈을 창출한다. 모듈의 적층 성분 예를 들면, 막 조립체, 상부 및 피드 프레임, 배기 프레임 부재, 및 단부 평판 간에 밀봉을 이루기 위해서는, 브레이징, 가스켓작업, 또는 용접 방법이 적절하며 섬세한 팔라듐 합금 막(870c)을 손상시키지 않고 사용할 수 있을 것이다. 예를 들면, 브레이징 합금은 조절식 대기압 브레이징 로(controlled-atmosphere brazing furnace) 내에서 브레이징 접합을 달성하도록 가열되는 전체 조립체와 인접 프레임 요소와의 사이에 적용된다. 다르게는, 모듈이 조립된 후에 예를 들면, 환형 파이프-용접기를 사용하여 외부에서 용접된다. 다르게 제안된 밀봉 막 모듈의 제조방법에서는, 상기 성분을 적층하여 충분한 압력을 모든 접촉면이 초기 압력으로 접하도록 적층부에 적용한다. 다음, 2시간 내지 8시간동안 500 내지 800사이에서 전체 조립체를 가열하여 밀봉 연결부를 생성하도록 인접 면사이에 금속간 확산을 초래한다. 가스기밀 밀봉의 다른 방법은 종래 가요성(압축성) 그라파이트 가스켓 또는 합성 그라파이트-금속 가스켓을 사용하는 것이다.

따라서, 다양한 실시예, 구조 및 변경예를 본 발명 하에 스트림 변형을 이행하기 위해 나타내었다. 다양한 실험 및 시험이 본 발명 하에 스트림 변형 발휘능력을 입증하도록 도입하였으며 이하에 일반적인 내용을 기술하였다.

본 발명의 양호한 실시예로 상술한 바와 같이, 수소 리치 개질 스트림은 본 발명의 목적이기도 한 2단계 수소 정화기 수단에 의해 정화된다. 2단계 수소 정화기는 제1단계가 개질 스트림(reformate stream)에서 수소의 발크 분리를 달성하는 막을 활용한다. 다음, 제1단계 막에서의 상부 수소는 PEM연료 셀용 연료로서 수소가 역할을 하는데 소요되는 수용가능한 저 수준으로 CO와 CO<sub>2</sub>와 같은 선택된 불순물의 용해를 부가로 저하시키는 폴리싱 단계(제2단계)를 받게된다. 이러한 경우에, 표준 백금 전극촉매를 사용하는 일반적인 PEM연료 셀은 <10ppm CO함유, 양호하게는 <100ppm CO<sub>2</sub>함유 수소를 소요하여 연료 셀로부터 최대 파워 출력을 달성한다.

정화기의 제1단계에서 사용되는 막은 수소-삼투성 및 수소-선택성 고온 막에서 선택된다. 열-안정성 막은 정화기가 변형기와 열적으로 통합되게 하여, 정화에 앞서 수소-리치 개질을 냉각할 필요를 없애어서 전체 시스템을 간략하게 하였고 시스템의 소요비용을 절감시키었다.

양호한 막에는 미세 다공성 세라믹, 미세 다공성 카본, 미세 다공성 금속재, 및 불투명한 금속재 막이 있다. 특히 양호한 것은 팔라듐과 팔라듐 합금, 니켈 및 니켈합금, 및 4기와 5기금속 및 그 합금을 함유하는 수소-삼투성 및 수소 선택성 금속으로 이루어진 박막이다. Pd-40Cu로 이루어진 박막은 높은 수소 삼투성과 내구성으로 특히 양호하다. 특히, Pd-40Cu합금은 최고 수소 삼투성을 나타내며, 따라서 만일 Pd-40Cu합금이 저 농축 탄소와 산소를 함유한다면 가장 우수한 경제성을 나타낸다. 다음의 표는 고 수소 삼투성(100psig 수소, 400°C에 250미크론 두께 막을 통하는 수소 플럭스로 나타냄)과 저 탄소 내용을 사이에 상관관계를 나타낸다.

Hydrogen Flux $\text{std. ft}^3/(\text{ft}^2 \cdot \text{hr})$	Concentration, ppm		
	Carbon	Oxygen	Silicon
240	40	25	10
125	56	29	39
115	146	25	15
56	219	25	27

수소 정화기의 제2단계가 막을 통하여 지나간 후에 삼투성 수소에 잔류하는 선택된 불순물의 농도를 더욱 저하시키는 역할을 하기 때문에, 수소-삼투성 막은 다른 가스를 능가하는 수소용으로 유별난 고 선택도를 나타내지 않는다. 막에 의해 나타나는 수소용 선택도는 적어도 200이며, 양호하게는 적어도 500이다.

상대적으로 낮은 선택도를 가진 상기 막의 사용은 PEM연료 셀에 사용하기에 적합하게 정화된 삼투성 수소를 산출할 수 없다. 예를 들면, 스트림 변형 메탄올은 약 25% 화학 CO와 CO<sub>2</sub>를 함유한 수소 리치 개질 스트림을 산출한다. 50수소 선택도를 가진 막은 25%/50=0.5% 화학 CO와 CO<sub>2</sub>를 함유한 삼투성 수소 스트림을 생성한다. 그런데 이러한 불순물의 수준은 폴리싱 단계(제2단계)에서 용이하게 처리되는 것이다. 따라서, 2단계 수소 정화기는 불완전성 또는 다른 방식으로 인해서, 다른 가스를 능가하는 수소용으로 비교적 낮은 선택도를 가지는 막의 사용을 허용하는 것이다. 상기 막은 대략 보다 높은 수소선택도(예를 들면 수소 선택도>1000)를 가지는 막이 있는 것보다 상당히 저렴한 비용이 소요되는 것이다.

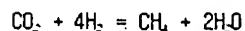
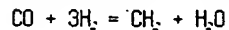
상기 막의 기계적 강도를 희생하지 않고 매우 얇은 금속 수소-삼투성 막을 획득하기 위해서, 얇은 수소 삼투성 막이 지지 층에 의해 지지를 받게 한다. 지지 층은 막이 동작 상태하에서는 열적과 화학적으로 안정적이어야 하고, 상기 지지 층은 양호하게, 지지 층을 통하여 대체로 방해받지 않고 지나가도록 박막을 삼투하는 수소를 허용하는 다공성 또는 충분한 보이드를 함유하는 것이다. 일 예의 지지 층 재료는 금속, 탄소, 및 세라믹 포함, 다공성 및 미세 다공성 세라믹, 다공성 및 미세다공성 금속, 금속 메시, 투과성 금속, 그리고 슬롯 금속이 포함된다. 특히 양호한 지지 층은 제적된 금속 메시(스크린으로도 알려져 있음)와 관형 금속 인장 스프링이 있다.

막이 얇은 수소-삼투성 금속(예를 들면, 팔라듐 합금)이고 그리고 지지 층이 금속으로 이루어져 있는 경우에, 지지 층용으로 사용되는 금속은: 크로뮴, 니켈, 티탄늄, 니오븀, 베나듐, 지르코늄, 탄탈륨, 몰리브데늄, 텅스텐, 실리콘, 및 알루미늄과 같은 금속을 1개 이상 함유하는 스테인리스 스틸과 논-페로(non-ferrous) 내부식성 합금과 같은 내부식성 합금에서 양호하게 선택된다. 상기 내부식성 합금은 화학적 물리적으로 매우 안정적이며 얇은 금속막과 금속 지지 층사이에 금속간 확산을 현격하게 늦추는 역할을 하는 네가티브 면 산소흡수를 가진다. 상기 금속간 확산이 만일 발생되었다면, 흔하게 막의 수소 삼투성의 현격한 감소를 초래하여 바람직하지 않은 것이다. [제이 엠브레인, 107(1995)147-153의 에드워드, 디.제이.와 제이. 맥카시의 '금속간 확산과 합성 금속 막에 플럭스 감소변화 사이에 상관관계: 장시간 막의 수명을 이루기 위한 도구' 참고]

얇은 금속 막과 금속 지지 층 사이에 금속간 확산물은 금속 지지부에 임의성 비-다공성 코팅을 적용하여 저지할 수도 있다. 적절한 코팅 재료는, 산화알루미늄; 질화알루미늄; 산화실리콘; 탄화텅스텐; 질화텅스텐; 산소, 질소, 및 4기와 5기금속의 카바이드; 질화붕소; 및 탄화붕소를 함유한다. 많은 이러한 코팅물은 공구 및 다이에 하드 코팅으로 그리고 이산화물로서 이용된다.

수소 정화기의 제2단계는 PEM연료 셀의 작용과 파워 출력에 역효과를 미치는 불순물 농도를 더욱 저하시키는 것이다. 특정하게는, 제2단계의 폴리싱 단계는 CO를 제거하고 제1단계 막을 삼투한 수소로부터 보다 적은 정도의 CO<sub>2</sub>를 이루는 것이다. 더우기, 제2단계의 폴리싱 단계는 제1단계 막과 변형기의 작용온도에서 또는 그 근처에 온도에서 도입되어, 폴리싱 단계를 통과하기 전에 수소 스트림을 대체로 가열 또는 냉각할 필요가 없어졌다. 폴리싱 단계를 열적으로 통합하여서, 열 교환기의 필요가 없어졌으며 시스템 전체 조작성도 간단하게 되었으며 시스템의 비용도 저하되었다.

제2단계의 폴리싱 단계에 적절한 화학작용은 PEM연료 셀용 수소 연료 스트림에서 CO를 제거하는 폭넓게 실행되는 방법인 CO의 우선 산화를 이루는 것이다. [스와씨리아만, 에스.와 에이취. 프론크의 '운반용 양성자-교환막 연료 셀', 연료 셀의 94' Contractors Review Meeting, DOE/METC-94/1010, 1994년 8월 17-19 일; 105-108] 그런데, 선택성 산화는 수소 스트림에서 CO만을 제거하는 것이고, CO<sub>2</sub>내용물은 저하되지 않는 것이다. 실질적으로, 선택성 산화는 수소의 CO<sub>2</sub>내용물을 증가하는 것이다. 양호한 폴리싱 단계의 화학작용은 다음의 화학반응으로 대표되는 수소 스트림에서 CO와 CO<sub>2</sub>모두를 제거하는 메탄생성인 것이다.



메탄생성은 니켈, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 및 플래티늄과 같은 촉매가 주어진 상태에서 >300에서 빠르게 발생한다. 알코올, 메탄생성은 BASF에서 제조 시판하는 R1-10과 G1-80의 상용 지원되는 니켈 변형 또는 메탄생성 촉매를 제공하여 400°C 내지 600°C에서 도입된다.

상술된 실시예에서 나타난 바와 같이, 수소 정화기의 제1단계와 제2단계가 밀접하게 통합되어 수소 정화기의 크기, 중량 및 소요비용을 저하는 것과 마찬가지로 열 손실을 최소화 한다. 예를 들면, 만일 평판 막이 제1단계로서 사용되면, 제2단계의 폴리싱 단계는 막의 삼투촉에 막 튜브의 보어 내에 배치될 수 있는 것이다. 만일 평판형 막이 선택되면, 폴리싱 단계는 막 평판 사이에 막의 삼투촉에 배치되거나 또는, 삼투성-수소 방출 포트에 평판형 막에 바로 접속된 튜브 또는 다른 형태로 배치될 수 있을 것이다. 또한, 만일 상기 막이 강도로 지원되고, 폴리싱 단계가 메탄생성이면, 메탄생성 촉매는 막용 지지부 내에 합체된다. 예를 들면, 막 지지부는 하이 니켈 면 영역이 있는 니켈 또는 다른 금속 에시를 포함한다.

본 발명의 이전 기술된 실시예가, 연료 프로세서의 통합 파트로서 2단계 수소 정화기를 나타내었지만, 2 단계 수소 정화기는 수소 제조(예를 들면, 증기 변형기, 부분-산소 반응기, 또는 자동 열 변형기)용의 종래 프로세스에 외적형식의 기능을 하는 것이다.

안전에 관하여는 증기-변형 프로세스에 의해 수소를 생성하는데 사용되는 비-화염성 연료 피드스톡의 사용이 필요하다. 비-화염성 연료 피드스톡을 사용하는 이점은 주위 환경에 축적되는 연료 피드스톡에 기화로 인하여 화재 또는 폭발 위험이 없으며, 군사용에서는 연료저장 탱크를 타격 및 관측하는 고온 금속파편으로부터의 화재 또는 폭발 위험이 없는 것이다.

본 발명에 개시된 바와 같이 증기변형으로 수소를 발생하는 비-화염성 연료 피드스톡은 물과 혼합할 수 있는 폴리하이드록시 알코올과 폴리에테르를 함유한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 약 1atm 압력에 정상공기를 연소하는 비-화염성 수단은 자체 유지되지 않는 것이다. 양호한 연료는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 및 에틸렌 글리콜과 폴리프로필렌 글리콜의 글리콜 에테르(예를 들면, 디에틸렌 글리콜)를 함유한다. 상기 연료는 집합적으로 글리콜이라 불린다. 증기 변형용의 이론 물의 량으로 혼합되면(예를 들면, 1 몰농도 평형 에틸렌 글리콜에 2분자 평형 워터; 및 1 몰농도 평형 프로필렌 글리콜에 4분자 평형 워터), 상기 연료 피드스톡은 토치로부터 프로판/공기 화염을 받게되어도 화염가능성이 없는 것이다. 화염은 단지 혼합상태의 물이 비등할 때까지는 글리콜/워터 혼합물을 가열하는 것이다. 제공된 물이 아직은 글리콜/워터 혼합 상태로 있기 때문에 연소는 지원되지 않는다.

글리콜/워터 혼합물의 비-화염성 성질은 글리콜 성분(예를 들면, 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜)의 매우 낮은 증기압으로 인한 것이다. 예를 들면, 에틸렌 글리콜의 증기 압력은 100에서 20torr이다. 더우기, 증기 변형을 위해 필요한 반응에 더하여 상기 혼합물의 워터 성분은 상기 글리콜/워터 혼합물의 비-화염성 성질에 기여하는 2가지 기능을 한다. 첫번째, 혼합물에 워터는 혼합물이 가열되어 글리콜의 최대 증기압력을 제한하는 최대 온도를 저하시키는 기화성 냉각작용을 한다. 두번째, 혼합물의 표면에서의 워터의 기화로, 수증기가 글리콜/워터 혼합물의 표면에서 산소(공기로부터)를 회색한다. 산소가 연소용으로 필요하고 그리고 연소가 일반적으로 높은 산소 농도에 우호적이기 때문에, 대체로 워터의 기화로 인한 공기로부터 산소를 제거하는 것은 글리콜/워터 혼합물의 화염능력을 저하시키는 역할을 한다.

따라서, 임의적 피드스톡 혼합물은 비-화염성이다. 연료 피드스톡의 유기성 성분과 같은 연소성 성분의 증기 압력이 비-화염성으로 되는 단순 상태에서는, 혼합물에 워터가 비등할 수 있는 근접 온도인 100°C에서 저 화염성 제한치 밑으로 유지되어야 한다. 일반적으로, 이러한 사실은 유기성 성분이 100°C에서 증기압 < 100torr 을 가진다.

비-화염성인 것에 더하여, 내연기관에 열 교환 유체로서 그들을 사용하는 것으로 가장 잘 알려진 글리콜/워터 혼합물이, 400°C 내지 700°C 범위에 온도로 니켈-기반 증기-변형 촉매의 존재로 수소-리치 개질 스트림으로 변환된다. 또한, 글리콜/워터 혼합물은 광범위한 워터 농도에 걸쳐서 안정적 용해를 형성하는 이점을 제공하여, 적절한 워터 대 글리콜 증기 변형 비율이, 글리콜/워터 연료 피드스톡을 적절하게 혼합하여 연료 피드스톡을 적절한 비율로 변형기에 공급하는 공급 탱크(또는 저장부)에 이러한 연료 피드스톡을 분배하여 획득된다. 글리콜/워터 혼합의 다른 이점은, 이들이 넓은 온도범위에 걸쳐 액체를 유지하고, 그리고 이들이 점성 액체인 것이다. 비동결 냉각제(antifreeze coolants)로서 상용 시판되는 글리콜/워터 혼합물은 100보다 높은 온도와 0보다 낮은 온도에서도 액체상태를 유지한다. 액체상태에서는, 글리콜/워터 혼합물이 상승 압력(500psig에 이르지만, 양호하게는 100psig 내지 300psig)에서 도입되도록 변형기로 배급되는 상승 압력으로 효율적으로 펌프된다. 글리콜/워터 혼합물의 고정성은 특히 기어 펌프, 피스톤 펌프, 또는 원심분리기 펌프가 고압력 연료 피드스톡을 변형기에 배급하는데 사용되는 경우에 상당한 펌핑효과를 이루게 하는 것이다. 고정성은 펌프가 사용되는 최대 압력치를 제한하는 펌프의 습윤면(wetted surface)을 지나갈 때에 미끄럼성(slippage)을 저하시키는 것이다.

도5에 대체로 나타난 연료 프로세서의 구조 및 작동은 본 발명의 통합형 연료 프로세서로 나타난다. 관형 금속 막(수소 정화기의 제1단계)은 도12 내지 도17과 관련하여 기술된 방법을 사용하여 제조된다. 수소-삼투성 금속 포일(702)은 250미크론 두께의 Pb-40Cu로 이루어지고 상기 막은 약 15cm길이(2.8cm외경)이다. 촉매 메탄생성기인 수소 정화기의 제2단계는 관형 막(700)의 보어 내측부에 삽입되는 1.8cm 외직경인 구리 튜브에 포함된다. 구리 메탄생성 튜브의 일 단부는 일 관형-막 단부 캡(730)에 밀봉된다. 구리 메탄생성 튜브의 타 단부는 막 튜브의 단부로부터 약 0.3cm까지 이어져서, 막 튜브(700)의 내측부로 삽입되는 수소가 도3에 나타난 바와 같이 메탄생성 튜브의 개방 단부안으로 자유롭게 흐른다. 메탄생성 튜브는 촉매 G1-80(BASF)로 충전되고, 지원되는 니켈 화합물은 CO와 CO<sub>2</sub>로 이루어진 메탄생성용으로 활성인 것이다.

연료 프로세서의 변형영역은 촉매K3-110로 충전되고, 구리/마연 지원 촉매제는 <350°C에서 워터-가스 이동반응 유동용으로 BASF에서 시판하는 것이다. 연료 프로세서의 셀, 나선형 연소 튜브, 및 단부 평판은 모두 스테인리스 스틸로 구조된다. 절연부는 열 손실을 저하하도록 셀과 단부 평판의 실외 둘레에 배치된다.

연료 프로세서는 공급부로서 메탄올/워터 혼합물을 사용하여 작동한다. 메탄올/워터 용액은 180ml의 탈



이온수와 405ml메탄올(미시성 그레이드, Fisher Scientific)을 혼합하여 준비된다. 연료 프로세서는 외부 배치된 전기저항 히터를 사용하여 200°C 내지 300°C로 가열된다. 연료 프로세서가 고온으로 되면, 전기 히터는 오프로 전환되고, 메탄올/워터 용액은 200psi에서 연료 프로세서에 펌핑된다. 메탄올/워터 공급액은 수소-리치 개질을 생성하도록 K3-110변형촉매를 통과하는 증기보다 먼저 기화된다. 다음, 2단계 수소 정화기가 수소-리치 개질부로 부터 대기압으로 산출 수소를 적출한다. 수소-방출된 라피네이트는 산출된 바와 같이 연소기로 항하게 된다. 연료 프로세서 내측부에 이러한 라피네이트 가스의 연소는 300°C 내지 350°C으로 연료 프로세서로 가열되고, 지정된 연료 프로세서의 일회 동작이 모든 소요되는 열을 제공하는 것이다.

산출 수소의 정화는 가스 크로마토그래피로 판단되고 산출 수소의 유량이 측정된 가스 유량계를 사용하여 계량된다. 산출 수소의 분석은 <10ppm CO 및 <10ppm CO<sub>2</sub>로 확인된다. 산출 수소의 유량은 2L/min 이다. 변형기는 실험을 종결하는 시간으로 6시간 동안 외부 가열원 없이 이러한 모드에서 동작한다.

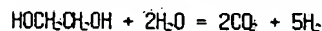
제2예에 따라서, 2.2cm외측직경을 가진 관형 Pd-25Ag 막이 도12 내지 도17과 관련하여 기술된 일반적 방식을 사용하여 이루어진다. Pd-25Ag포일은 25마이크론 두께와 7.0cm폭과 16cm길이의 것이고 그리고 구리 포일 프레임은 125마이크론 두께와 8.3cm폭과 17.8cm길이의 것이다. 구리 포일 프레임에 중앙 절결부의 치수는 5.7cm폭에 14cm길이인 것이다. 도12 내지 도17과 관련하여 기술된 용접장비와 방법은 구리 포일 프레임에 팔라듐 합금을 연결하는데 사용된다. 상기 막용 지지부는 2.2cm외측직경인 카본 스틸 장력 스프링이다. 스프링은 공칭 0.25cm두께의 와이어를 사용하여 제조된다. 단부 캡은 산출된 방법을 사용하는 막 튜브의 단부에 브레이징 접합되거나 또는 일부 경우에는 단부 캡이 그라파이트 밀봉을 사용하여 막 튜브의 단부에 밀봉된다. 그라파이트 밀봉은 막 튜브 둘레를 감싸는 가요성 그라파이트 테이프(1.3cm 폭)를 사용하여 달성되고, 다음 표준 압축기용식으로 막에 대하여 압축시킨다.

다른 예에서는, 평판형 막 모듈이 다음에 일반적인 방식을 사용하여 만들어진다. 공칭 25마이크론 두께와 5.1x5.1cm인 수소-삼투성 Pd-25Ag포일은 산출된 바와 같은 초음파 용접기와 요절 매개변수를 사용하는 구리 포일 프레임(공칭적으로 125마이크론 두께)에 용접된다. 구리포일 프레임은 도20에 도시된 바와 같이 공급 및 삼투성을 위해 절결부를 가진 원형모양(8.9cm직경)인 것이다. 막 조립체를 제조하도록 구리 포일 프레임에 Pd-40Cu를 용접한 후에, 표준 다이 투과 테스트로 상기 용접이 확인된다.

구리 삼투성 평판(도21)은 0.3cm두께와 8.9cm직경인 것이다. 리세스는 막용으로 지지 층을 수용하도록 삼투 평판에 기계가공된다. 도21에 도시된 바와 같은 이러한 리세스는 삼투성 매니폴드 채널에 접속되고 막과 동일한 직경을 가지는 것이다. 지지 층은 삼투 평판에 대하여 배치된 스테인리스 스틸 스크린(70x70메시)의 제1층과, 얇은 Pd-40Cu포일이 대향하여 놓여진 스테인리스 스틸 스크린(200x200메시)의 제2층으로 구성된다. 이러한 투박한 메시와 미세한 메시의 조합은 막의 과도한 손상을 주지 않고 얇은 막을 적절하게 지지하는 것으로 정해지고, 삼투성 수소의 측면흐름에 수용할 수 있는 저 저항성을 제공한다.

스테인리스 스틸 스크린은 사이아노아크릴레이트(cyanoacrylate) 접착제의 단일 드롭으로 고착되고, 상기 접착제는 건조가 허용되는 것이다. 다음, 2개 막 조립체는 단일 삼투 평판에 브레이징 접합되고, 일 막 조립체는 삼투성 평판의 각각의 주 표면에 있다. 브레이징은 리본 폼(ribbon form) 또는 부착제(부착 결합제와 혼합된 분말 브레이징 합금)의 어느 하나에 표준 브레이징 합금(공칭 80%구리, 15%은, 및 5%인)을 사용하여 달성된다. 이러한 브레이징 합금은 루카스-밀하우프크 인코포레이티드(미국 위스콘신주 쿼다히에 소재)에서 상용 시판하는 것이다. Pd-40Cu 막의 표면 위에 브레이징 합금의 바람직하지 않은 크립을 방지하기 위해서는, 니크로브레이징 레드 스타-오프 타입II(미국 미시간주 매디슨 소재)의 헬 클러니 코포레이션이 Pd-40Cu막의 엣지 둘레에 적용된다. 다음, 이러한 조립체는 스틸 중량(대략 1.5kg) 밑에 평판 면에 배치되고, 브레이징 료에 750°C로 가열된다. 이산재의 질화물소스의 코팅이 브레이징 작업 중에 막 조립체와 접촉하는 스틸 면에 적용되어 스틸 면과 막 조립체와의 사이에 스틱작용(sticking)을 방지한다. 브레이징이 저농도의 메탄올 또는 수소를 함유하는 진공, 질소 분위기, 또는 질소 스트림 하에서 행해져서 환원 가스(산화방지)로서 역할을 한다. 750°C의 브레이징 온도는 냉각동작에 앞서 15분동안 유지된다.

에틸렌 글리콜/워터 혼합물의 비-화염성을 나타내기 위해서, 다음의 실험으로 유도된다. 에틸렌 글리콜(1.0ml)은 2개 불농도 평형 워터(0.65ml)와 혼합된다. 생성 물질 용액은 다음의 미상형 반응식으로 나타난 바와 같이 증기 변형동작에 적절한 이론량으로 이루어진 것이다.



에틸렌 글리콜과 워터의 용액은 프로판/공기 토치로부터의 프레임에 바로 노출된다. 에틸렌 글리콜/워터 용액은 소각 또는 지지 연소되지 않는다.

다른 예에서는, 워터 대 에틸렌 글리콜의 2:1불농도 비율이 65ml탈이온수와 100ml정화반응물 등급(Fisher Scientific)으로 혼합하여 준비되어 물질 용액을 형성한다. 이러한 에틸렌 글리콜/워터 용액은 후술되는 바와 같이 실험실 규모 포장된 베드 촉매 반응제에 수소를 산출하도록 변형된다.

촉매 반응기는 2.5cm내측직경과 22.9cm길이의 원통형 스테인리스 스틸 쉘로 이루어진다. 상기 반응기는 지원형 니켈 증기 변형 촉매인 상용성의 촉매61-80(BASF)의 고정 베드를 함유한다. 스테인리스 스틸 튜브의 길이(약25cm길이에 0.3cm)는 촉매 반응기의 일 단부 둘레에 감겨져서 에틸렌 글리콜/워터 공급을 위한 예비 가열기와 기화기로서 역할을 한다. 이러한 기화 코일의 일 단부는 촉매 반응기의 유입구에 접속되고, 코일의 타 단부는 에틸렌 글리콜/워터 공급부를 함유하는 저장부에 접속된다. 촉매 반응기 내에 온도는 촉매 베드 내에 삽입되는 열결합기에 의해 계량되어 제어된다.

촉매 반응기는 외부 전기 로에 의해 500°C로 가열된다. 다음, 61-80촉매는 2시간동안 2.5ml/min의 비율(액체유량)로 촉매 반응기 안으로 에틸렌 글리콜/워터 공급이 먼저 흘러가고, 다음 다른 4시간동안 촉매 반응기를 통하여 대기압으로 정화 수소를 유동시키어 원위치로 저장된다. 증기 변형 촉매, 에틸렌 글리콜/워터 공급에 따르는 감소는 대기압에서 촉매 반응기에서 허용된다. 촉매 반응기의 온도는 400°C 과



500°C사이에서 변경된다. 산출 가스는 가스 크로마토그래피 분석으로 우월적인 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>로 나타나고, 비 반응된 에틸렌 글리콜/워터는 냉각 트랩에 수집되어 중량측정 분석으로 정량되고, 그리고 산출 유량은 산출물에 대한 변환의 정도를 판단하도록 피계량 가스 유량계를 사용하여 측정된다. 상기 실험의 결과를 다음의 표에 요약하여 나타내었다.

Temperature (°C)	Product Flow Rate (L/min)	Conversion to Products (%)
500 ± 50	3-5	96-95
465 ± 25	4-5	90-95
400 ± 25	4-5	93-98

관형 수소-삼투성 금속 막은 도12 내지 도17에 기술된 방법을 사용하여 제조된다. 막은 공칭 250미크론 두께의 Pd-25Ag포일로 이루어지고, 15cm길이에 2.2cm외측직경이고, 막 튜브의 전체 길이(단부 캡을 포함)는 대략 21cm이다. 이러한 관형 막은 정화기의 제1단계로서 역할을 한다. 정화기의 제2단계인 촉매 메탄생성기는 관형 막의 보어 내측부에 삽입되는 1.58cm외측 직경의 구리 튜브에 포함된다. 구리 메탄생성 튜브의 일 단부는 일 관형 막 단부 캡에 밀봉된다. 구리 메탄생성 튜브의 타 단부는 막 튜브의 단부로부터 약0.3cm에서 종결되어, 막 튜브의 내측부에 투과되는 수소가 메탄생성 튜브의 개방 단부쪽으로 자유롭게 흐른다(이러한 배열은 도3에 도시). 메탄생성 튜브는 촉매61-80(BASF)로 채워지고, 지원 니켈 화합물은 CO와 CO<sub>2</sub>의 메탄생성을 위해 활성적인 것이다.

이러한 2단계 수소 정화기는 전기저항 히터가 장착된 스테인리스 스틸 셀에 배치된다. 수소 정화기는 300°C 내지 350°C으로 가열되고 그리고50psig에 메탄올/워터 개질(대략 70-75%수소, 밸런스 CO와 CO<sub>2</sub>)이 Pd-25Ag막 튜브의 상면면 위로 스테인리스 스틸 셀쪽으로 지나간다. Pd-25Ag막을 통한 삼투 후에 메탄생성 촉매 위를 통과하는 대기압에서의 산출 수소는 수집되어 가스 크로마토그래피로 분석된다. 분석은 산출 수소가 <2ppm CO와 <50ppm CO<sub>2</sub>를 함유한 것을 확인한다.

따라서, 내부 수소 정화된 스트림 변형기는 기술된 바와 같이 나타낸다. 본 발명의 변형기는, 수소 변형을 지원하는 화학적 피드스톡과 증기 변형을 지원하기에 충분한 온도를 제공하는 연소 연료원으로서 메탄올과 물 또는 탄화수소와 물의 혼합물과 같은 단일 공급물을 활용하는 것이다. 본 발명은 의도적으로 변형단계에서 활용가능한 최대량의 수소보다 작게 화학화하여서, 연소공정을 지원하도록 연료로서 충분한 수소를 부산물 스트림에서 방출하는 것이다. 본 발명은 2개의 구분되는 수소 정화공정을 사용하는 것이다. 먼저, 막은 벌크 여과단계로서 수소 스트림을 산출하지만 산출 수소 스트림이 아직은 바람직하지 않은 일 부 불순물을 함유할 수 있는 것이다. 다음, 폴리싱 공정은 예를 들어 연료 셀의 작용동작이 없는 무해한 성분으로 수소 스트림에 바람직하지 않은 불순물을 변환하는 것이다. 양호하게, 이러한 사실은 스트림 변형공정에서 상당히 저렴한 비용의, 얇은 필라름 합금 막의 사용을 허용하는 것이다.

도25에서, 다른 연료 프로세서 또는 변형기의 실시예가 도면번호 '900'으로 지시되어 나타내었다. 상술된 실시예와 유사하게, 변형기(900)는 적어도 일 증기 변형 튜브(908)와 마찬가지로 증기 변형영역(904)과 연소영역(906)을 적재하는 셀(902)을 구비한다. 도25에 도시된 3개 튜브 각각은 스트림 변형 촉매(910)를 함유한다. 본원에 기술된 변형기의 발명대와 유사하게, 변형기(900)는 일 튜브와 같이 수소를 구비할 수 있으며, 양호하게는 복합 튜브를 포함하는 것으로 이해하여야 한다. 6개와 10개 사이에 변형 튜브가 수소 산출물과 전체 변형기의 단순한 양쪽을 고려하여 효율적인 것으로 입증되어 있다. 그런데, 임의적인 특정한 실시예에서의 튜브의 수는 변형기의 셀의 크기, 필요한 수소 산출비, 및 셀 내에 부가 요소의 수와 같은 인자에 따라서 변경될 수 있는 것이다. 예를 들면, 평판형 막 모듈이 사용되면, 변형 튜브의 촉매에 인접하여 보다 활용가능한 공간이 있게 된다.

도25에 도시된 바와 같이, 각각의 변형 튜브(908)의 부분(911)은 외부 셀(902)로 연장된다. 이러한 사실은 튜브(및 그 안에 함유된 변형촉매)가 셀을 개방하지 않고 접근될 수 있도록 하는 것이다. 이러한 구조에서는 각각의 단부 부분(911)이 튜브의 실내로의 접근을 허용하도록 선택적으로 제거되고, 그 후에 대체되는, 제거식 캡 또는 다른 폐쇄물을 구비하는 것이다. 변형동작 튜브의 이러한 구조가, 변형기(900)가 셀(902)내에 완전하게 적재되는 변형동작 튜브를 구비하는 것과 마찬가지로 본원에 기술된 다른 변형기에 사용될 수 있게 한다.

튜브(908)는 내부 연소 매니폴드(912)로부터 내부 배기 매니폴드(914)로 지나가서 배출구(916)를 통해서 결국에는 변형기(900)를 빠져나가면서 고온 연소가스에 의해 가열된다. 도25에는 통로(918)가 매니폴드(912, 914)사이를 고온 연소가스가 지나가게 허용하여 가스가 튜브 둘레를 흘러서 튜브(908)를 가열하는 것을 나타내고 있다.

고온 연소가스는 버너(920)에 의해 생성된다. 초기 시동으로, 버너(920)가 본원에 기술된 스파크 플러그(922) 또는 다른 임의적인 점화원과 같은 적절한 점화원으로 점화된다. 양호하게 대기압 또는 대기압 근처에 압력에서의 연소 공기는 연소 포트(924)를 통하여 버너(920) 안으로 전해진다.

스트림 변형공정용 피드스톡은 유입구 튜브(926)를 통하여 연료 프로세서 안으로 진행하여 연료 프로세서(900)의 고온 연소영역(906)안으로 지나가게 허용되며, 여기서 피드스톡은 기화된다. 단일 유입구 튜브(926)는 알코올과 물을 포함하는 피드스톡을 허용하는데 사용될 수 있으며 또는 복합 분리 유입구 튜브가 피드스톡이 물과 탄화수소 또는 알코올의 분리 스트림으로 구성된 경우에 사용될 수 있다. 도25에 도시된 바와 같이, 유입구 튜브(926)는 배분 매니폴드(928)에 유입되기 전에 배수로(multiple times) 튜브(908)둘레로 연장되는 코일(927)을 형성한다. 코일(927)은 피드스톡이 배분 매니폴드(928)에 도달하기 전에 기화되기에 충분한 길이여야 한다. 코일(927)의 완전한 통로는 일 가능한 통로를 설명할 목적으로 도25에 나타낸 것으로 이해되어야 한다. 코일이 그를 지나는 피드스톡이 배분 매니폴드(928)로 이동

으로 전달되는 열에 의해 기화되기에 충분한 길이로 이루어진다는 사실은 주요하게 고려되어야 한다. 피드스톡의 기화를 도와주는 튜브의 복합 코일은 튜브의 열전달 면 구역이 효과적으로 증가하는데 이용될 수 있어서, 피드스톡의 기화에 도움을 주는 것이다. 또한, 피드스톡의 기화는 평판형 기화기를 사용하여 서도 달성될 수 있다.

배분 매니폴드(928)로부터, 기화 피드스톡은 스트림 변형 튜브(908)에 배분된다. 튜브(908)가 공급용량과 대체로 동일한 용량을 처리하거나 유사한 크기로 이루어졌으면, 피드스톡은 매니폴드(928)에 의해 튜브 사이에 균일하게 배분된다. 그리고, 피드스톡이 만일 튜브가 피드스톡의 다른 흐름을 수용하여 처리하는 데 채택된다면 다른 방식으로 비율이 형성 될 수 있는 것이다.

변형 튜브(908)내에서, 피드스톡은 수소에 더해지는 일산화탄소와 이산화탄소를 함유한 수소 리치 개질 가스 스트림을 산출하도록 촉매반응을 받게 된다. 생성된 수소를 정화하기 위해서, 연료 프로세서(900)는 개질 가스 스트림이 그를 통해 지나가는 정화 모듈(또는 막 모듈)을 구비한다. 본원에 기술된 수소 선택성 금속(양호하게는 팔라듐 합금) 막과 같은 1개 이상의 수소 선택성 무기물 막이, 모듈(930)내에 함유된다. 막 모듈(930)은 본원에 상술된 바와 같은 것을 구비하는 어느 정도 적절한 구조로 이루어지는 것이다. 수소-선택성 막을 통과하는 수소는 배출구 포트(932)를 통하여 모듈로부터 폴리싱 촉매 베드(934) 쪽으로 지나간다. 양호하게, 폴리싱 촉매 베드는 메탄으로 삼투성 스트림에 일산화탄소와 이산화탄소를 전환하도록 메탄생성 촉매(도시 않음)를 함유한다.

도25에 도시된 바와 같이, 폴리싱 촉매 베드(934)는 고온 셀(902)로부터 방사 열과 열전도로 가열되는 외부 셀(902)에 배치된다. 도시된 바와 같이, 베드(934)는 셀(902)의 실외면(936)에 대하여 배치된다. 그런데, 베드(934)는 폴리싱 반응에 충분한 열을 수용하는 한에서는 셀(902)로부터 적어도 부분적으로 또는 완전하게 이격 공간질 수 있다는 사실은 본 발명의 범위내에 있는 것이다. 폴리싱 촉매 베드(934)는 메탄 생성 모듈(930)로부터 베드안으로 흐르는 고온 수소에 의해 부가적으로 가열된다. 결국, 정화된 수소는 튜브(938)를 경유하여 변형기(900)를 빠져 나온다. 폴리싱 촉매 베드 외부 셀(902)의 위치설정으로, 변형기(900)는 그 셀 내에 부가적인 변형 튜브를 구비하거나 또는 셀이 폴리싱 촉매 베드를 더이상 적재할 필요가 없기 때문에 더 작아질 수 있는 것이다.

본원에 사용된 바와 같이, 정화 수소는 적어도 수소 가스를 포함하는 스트림으로 언급되는 것으로 이해하여야 한다. 상기 스트림은 폴리싱 촉매 베드에서 생성되는 메탄과 같은 다른 성분을 포함할 수 있지만, 스트림은 연료 셀의 유효성에 해를 끼치는 또는 절감시키는 한정된 최소량(예를 들면 미량 농도)의 불순물(예를 들면, 일산화탄소 및 이산화탄소)보다 적게 함유한다.

모듈(930) 내에 수소 선택성 막을 통해 지나가지 않는 산출된 일부 수소 가스를 함유하는 소비 가스는 연료 프로세서(900)를 가열하는 연료로서 사용된다. 따라서, 수소 방출 라피네이트 스트림(도관(940))을 통해 모듈(930)을 빠져나옴은 버너(920)로 직행한다. 상술된 바와 같이, 라피네이트 스트림 내에 수소 농도는 선택적으로 제어되어 필요한 온도 범위 내에서 변형기(900)를 유지하기에 충분한 연료 가스가 있게 된다.

도25는 본원에 기술된 임의적 변형기 내에서 사용될 수 있는 다른 비-기본적 요소를 설명하는 도면이다. 예를 들면, 도25에서는 변형기(900)가 도관(940)에 연료가스의 압력을 모니터링하는 압력 게이지(942), 압력 릴리프 밸브(944), 및 배트 밸브(946)를 부가코 포함한다. 또한, 버너에 대한 도관(940)에 연료가스의 흐름을 제어하여 변형 영역에 배압을 적용하는 밸브(948)와, 변형기의 냉간 시동 중에 수소, 프로판 또는 천연가스와 같은 개시 연료가스(외부 소오스로부터 앞서 생성되어 저장된 또는 공급된 것)의 흐름을 제어하는 밸브(949)가 설명된다.

도26은 도25의 변형기의 변경 변형기(950)를 나타낸 도면이다. 다르게 지시된 것은 없으며, 변형기(900, 950)는 동일한 성분과 보조 성분을 함유하는 것이다. 보다 많은 셀(902)내에 공간을 제공하여 그 안에 부가적인 변형 튜브(908)의 적재를 허용하도록, 변형기(950)는 외부 셀(902)에 배치된 기화 코일(952)을 구비하는 것이다. 도시된 바와 같이, 코일(952)은 셀(902)의 외부면(936) 둘레를 감싸서 그와 접촉하게 된다. 도25에 대하여 기술된 폴리싱 촉매 베드와 유사하게, 코일(952)은 셀(902)로부터 적어도 부분적으로 또는 완벽하게 이격공간지는 것이다. 이러한 경우에, 중요한 요소는 충분한 열이 배분 매니폴드(928)에 도달하기 전에 피드스톡을 기화하도록 코일 내에 피드스톡으로 전달된다는 것이다. 도26에 도시된 위치에서는 코일이 셀(902)의 고온면으로부터 방사 및 열전도로 가열된다.

도26에 도시된 변형기도 변형기에 혼합되지 않은 피드스톡을 허용하는 구조를 나타낸다. 도시된 바와 같이, 변형기(950)는 워터 공급이 기화 코일(952)에 수용되어 그를 통해 공급되는 유입구 튜브(954)를 포함한다. 탄화수소 도는 알코올 공급은 유입구 튜브(956)를 통해 허용되며, 변형기 유입구 튜브(958)를 통하여 변형기로 지나가기 전에 고온 증기와 혼합된다. 합성된 피드스톡 스트림은 난류 흐름이 향상되도록 선택적인 정적 믹서 또는 팩킹(도시 않음)을 함유하여 기화된 피드스톡의 혼합동작을 향상시키는 혼합실(960)의 일 단부로 지나간다. 혼합된 기화 피드스톡은 혼합실을 빠져나와서 변형 튜브로 피드스톡을 차례로 배분시키는 배분 매니폴드(961)로 공급된다.

변형기(950) 내에 연소실 온도를 증가시키고 에너지 효율을 증가하기 위해서, 변형기(950)는 막 모듈(930)에 유입하기에 앞서 개질 가스 스트림을 부분적으로 급냉시키는데 이용되는 담금질 챔버(962)를 구비한다. 도시된 바와 같이, 개질 가스 스트림은 변형 튜브(908)를 나간 후에 막 모듈(930)에 유입하기에 앞서 챔버(962)를 통해 지나가야만 한다. 챔버(962)는 연소 공기가 그를 통해서 챔버를 개별적으로 유입 및 유출하는 1쌍의 포트(964, 966)를 구비한다. 공기는 개질 가스 스트림보다 더 냉각되어서, 막 모듈로 유입에 앞서 개질 가스 스트림을 냉각한다. 이러한 교환 중에, 연소 공기는 버너(920)에 유입하기에 앞서 가열된다.

변형기(950)에 대해서 기술된 담금질 챔버와 외부 기화 코일이 본원에 기술된 변형기(또는 연료 프로세서)에 사용될 수 있다. 유사하게, 외부 폴리싱 촉매 베드는 변형기 셀내에 변형 튜브의 수를 증가하도록 또는 셀의 크기를 감소하도록 하는 것과 같이 본원에 기술된 임의적 변형기에 사용될 수 있는 것이다. 본원에 기술된 변형기는 본 발명의 특정한 특징을 나타내고 설명하기 위해 기술된 것이고 그리고

특정한 요소 또는 구조는 본원에 기술된 변형기에 선택적으로 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

상술된 많은 실시예에서, 변형기(또는 연료 프로세서)의 단위 펌프 및/또는 막 모듈은 볼트와 가스켓을 가진 변형기의 발명대에 고정된다. 다른 적절한 형태의 고정 메카니즘과 밀봉이, 동작 중에와 같이 의도하지 않은 개방이 없도록 셀이 누설에 대하여 밀봉되어 함께 고정되는 한에서는 사용할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 적절한 고정 메카니즘의 범위 내에서 용접 및 다른 보다 영구적인 파스너가 있기는 하지만, 도25와 도26에서 예를 들어 나타낸 볼트와 너트와 같은 선택적으로 제거 및 재고정할 수 있는 고정 동작 메카니즘이 양호한 것이다.

도27은 연료-셀 시스템을 개략적으로 나타낸 도면이다. 상기 시스템은 공기(산소)와 수소로부터 전기적 파워를 생성하는 연료 셀(1010)과, 다양한 피드스톡으로부터 수소를 산출하는 연료 프로세서(상술된 스트림 변형기와 같은)를 구비하는 것이다. 일반적으로, 상기 연료 셀은 워터의 네트 생성기이고 그리고 연료 프로세서(1012)는 워터의 네트 소비체이다.

연료 셀(1010)은 양호하게 PEMFC(proton exchange membrane fuel cell)이고, 공기 및/또는 수소의 소위 자체-가습조절부 또는 외부 가습조절부를 구비하는 공기 및/또는 수소의 내부 가습조절을 활용할 수 있는 것이다. 연료 셀(1010)은 전기적 파워에 더하여 부산물 워터와 부산물 열을 산출하는 것이다.

많은 피드스톡이, 한정하는 것이 아닌, 탄화수소, 알코올 및 에테르와 같은 탄소 함유 성분을 구비하는 연료 프로세서(1012)를 사용하여 수소를 산출하는데 적합한 것이다. 또한, 암모니아도 적절한 피드스톡이다. 양호하게, 연료 프로세서(1012)는 스트림 변형으로 일반적으로 알려진 프로세스에 의해 물과 탄소 함유 피드스톡이 반응하여 수소를 산출한다. 이러한 경우에, 연료 프로세서(1012)는 피드스톡을 소비하는 것에 더하여 물을 소비한다. 본 발명의 범위 내에서, 부분적 산화 및 자동 열 변형동작과 같은 피드스톡으로부터 수소를 생성하기 위한 다른 화학적 방법도 증기 변형동작과 같이 사용될 수 있다.

도27은 본 발명의 연료 셀 시스템용 프로세스 흐름 다이어그램을 설명하는 도면이다. 연료 셀 또는 연료 셀 스택(1010)은 연료 프로세서(1012)에 의해 산출되는 수소를 수용한다. 연료 프로세서는 고온에서 스트리지 저장부(1014)로부터의 피드스톡과 스트리지 저장부(1016)로부터의 물과 반응하여 수소를 산출한다. 펌프(1020)는 저장부(1014)로부터 피드스톡을 이동시키며 연료 프로세서(1012)로 피드스톡을 공급한다. 유사하게, 펌프(1021)는 저장부(1016)로부터 물을 이동시키며 연료 프로세서(1012)로 스트림(1022)으로 물을 공급한다. 펌프(1020, 1021)는 대기압에서 대략 300psig 범위에 압력으로 연료 프로세서로 피드스톡과 물을 공급한다.

연료 프로세서에 의해 생성된 수소는 연료 프로세서가 250°C 내지 1300°C의 상송 온도로 동작하여야 하기 때문에 개시적으로는 고온이다. 연료 프로세서로부터의 산출 수소 스트림(1023)은 고온 열 교환면 위로 차가운 주변 공기가 송풍되도록 열 교환기(1024)와 팬(1026)을 사용하여 냉각된다. 일단, 대략 0°C와 80°C 사이에 온도로 연료 셀의 동작 온도보다 낮거나 그 정도의 온도로 냉각되면, 산출 수소가 연료 셀 스택의 애노드 챔버(1028)로 지나간다.

공기 스트림(1029)은 송풍기(1032)에 의해 연료 셀(1010)의 캐소드 챔버(1030)에 공급된다. 다르게는, 압축기가 송풍기(1032)를 대신하여 사용될 수 있다. 적절한 송풍기의 예에는 저파워를 소비하고 동작 중에 노이즈가 작기 때문에 원심 송풍기가 있다.

그러나 원심 송풍기는 일반적으로 비교적 낮은 공급압력, 대체로 <2psig으로 제한된다. 높은 공급압력을 위해서는 선행 압축기를 사용할 수 있다. 선행 압축기는 비교적 적은 파워 소비와 저 노이즈로 특징되는 전기기계(솔레노이드) 구동에 기본화하는 것이다. 적절한 예의 선행 압축기로는 토마스 콤프레셔 앤드 배어리 컴프(미국 위스콘신주 셰보이건에 소재)에서 제작 시판하는 모델 시리즈 52000이 있다.

냉각제 순환형 루프는 상술된 바와 같은 수용 가능한 범위 내에서 연료 셀 스택의 온도를 유지시키는 데 사용된다. 냉각제는 연료 셀 스택의 캐소드와 애노드 챔버 모두를 냉각시키는 목적의 기능을 한다. 이러한 목적으로, 냉각제 순환 펌프(1034)는 연료 셀 스택으로부터 열 교환기(1036)로 고온 냉각제를 순환시킨다. 팬(1038)은 열 교환기(1036)의 고온 면위에 냉각 공기를 송풍하여서 냉각제의 온도를 저하시킨다. 냉각제는 탈이온수, 증류수, 또는 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜을 함유하는 다른 비-전도 및 비 부식성 액체이다.

압력 조절기(1040)는 연료 셀(1010)의 애노드 챔버(1028)에 공급되는 수소의 압력이 수용 가능한 값으로 유지되는 것을 보장한다. 대부분의 PEM연료 셀용으로, 이러한 압력 범위는 대기압과 4atm 사이에 있으며, 양호하게는 대기압과 대략 1.5atm 사이에 압력범위를 가지는 것이 좋다. 연료 셀의 애노드 챔버 내에서, 수소가 소비되고 그리고 동시에 수증기로 뿜겨진다. 따라서, 애노드 챔버로부터의 수소 리치 가스의 주기적 정화의 필요성이 있다. 정화 밸브(1042)는 이러한 목적의 기능을 하는 것이다. 정화 수소는 연료 셀에 공급되는 총 수소에서 소량, 예를 들면 전체의 약 1% 내지 10%를 나타낸다. 정화 수소 스트림(1044)은 도27에 도시된 바와 같이 주위로 직접 배기되거나 또는 다른 목적으로 사용될 수 있다. 이러한 시스템의 일부 실시예에서는 수소 스트림(1023)이 상기 정화 밸브(1042)의 필요성이 없이 애노드 챔버(1028)를 통하여 과도하게 연속적으로 흘러간다. 일부 액체 워터는 정화 수소 스트림(1044)에 반출될 수 있으므로, 선택적 워터 타격이 반출된 액체 워터를 분리 및 수집할 목적으로 정화 스트림(44)에 배치될 수 있다.

과도한 공기는 캐소드 챔버(1030)를 통하여 연속적으로 흘러간다. 일반적으로, 공기 유량은 이러한 범위를 벗어나는 유량들이 양호하게 사용될 수 있을지라도, 연료 셀에 의해 생성되는 전류의 크기를 지원하는 미혼산소 소요량의 200% 내지 300%이다. 산소 방출된 공기는 스트림(1052)으로서 캐소드 챔버(1030)으로부터 방출된다. 스트림(1052)은 회복용으로 활용 가능한 액체와 증기 양쪽으로 존재하는 대략적인 워터를 함유한다. 스트림(1052)은 일반적으로 워터 증기로 포화되고 그리고 예를 들어 대략 전체 워터의 1/3 또는 그 이상이 액체 워터로 자유롭게 응축된다. 이러한 시스템의 실시예에서는, 스트림(1052)이 먼저 산소-고갈된 공기와 워터 증기로부터 액체 워터를 분리하는 타격부(1054)를 통하여 지나간다. 액체 워터 스트림(1056)은 상기 타격부(1054) 밖으로 흘러가서, 액체 워터는 워터 저장부(1016) 내에 수집된다. 타격부(1054)에서 유출되는 기상(gas-phase) 스트림(1058)은 산소-고갈된 공기와 워터 증기를

포함한다.

스트림(1058)은, 연료 프로세서의 안전한 작동을 위해 소요되는 열을 발생하도록(만일, 연료 프로세서가 스트림 변형동작 기동하는 경우) 또는 피드스톡의 부분 산화를 위해 산화제(산소)를 공급하도록(만일, 연료 프로세서가 부분 산화 또는 자동 열 변형에 기동하는 경우) 연료 프로세서 내에 연소를 지원할 목적으로 연료 프로세서(1012)로 향하게 된다. 스트림(1058)이 연소용으로 사용되기 때문에, 여기에는 타격부(1054) 내에 액체 워터의 분리를 도와준다기 보다는 스트림(1058) 또는 스트림(1052)을 냉각할 이유가 없는 것이다.

도27을 참고로, 연료 프로세서(1012)는 양호하게 상술된 임의적 변형기와 같은 스트림 변형기이다. 저온 시동 중에 연료 프로세서(1012)를 개시적으로 가열하기 위해서, 프로판 또는 천연가스과 같은 적절한 연료가 공급 소오스(1060)로부터 연료 프로세서로 공급된다. 상기 연료는 연료 프로세서가 피드스톡을 변형하는 스트림을 개시하기에 충분하도록 고온이 될 때까지 연료 프로세서(1012) 내에서 연소된다. 트로틀 밸브(1062)는 이러한 저온 시동 중에 연료 프로세서에 대한 프로판 또는 천연가스 연료의 흐름을 조절한다.

연소 배기 스트림(1064)은 워터 증기를 실은 고온 가스 스트림으로 연료 프로세서에서 유출된다. 연소 배기 스트림(1064)에 워터 증기는 기본적으로 2개 소오스 즉, 연료 소각 부산물과 공기 스트림(1058)의 성분으로서의 소오스를 가진다. 이것은 바람직하게 연소 배기 스트림(1064)으로부터의 워터를 회복하고 그리고 배기 스트림(1064)으로부터의 열을 회복한다. 액화장치(1066)는 이러한 목적으로 사용된다. 고온, 습윤한 배기 스트림(1064)은 액화장치(1066)안으로 지나가서 냉각유체 스트림(1068)을 사용하여 냉각된다. 20°C 근처 또는 그 이하의 온도를 가진 스트림이 유효한 것으로 입증되어져 있다. 액체 워터는 응축되어 액체 스트림(106)으로 액화장치(1066) 밖으로 흘러 나가고 그리고 워터 저장부(1016)에 수집된다.

냉각 액체 스트림(1068)은 액화장치(1066)를 통해 고온 배기 스트림(1064)을 지나가는 공정으로 온난하게 된다. 예를 들면, 냉각 외측부 공기는 스트림(1068)로서 역할을 하여서, 주거용, 상용, 또는 산업적으로 공과 난방을 목적으로 가열된다. 다르게는, 냉각 워터가 스트림(1068)으로 역할을 하여 가정 또는 공정 온수로써 사용용으로 가열되거나 또는 온수가 공간 난방 또는 다른 가열 적용을 위해 사용될 수 있다. 다른 실시예로는, 한정적인 것이 아닌, 에틸렌 글리콜과 프로필렌 글리콜을 함유하는 공기 또는 물과는 다른 냉각 액체가 스트림(1068)으로서 역할을 하는 것이다.

연료 프로세서(1012)가 피드스톡을 스트림 변형하기에 적절한 온도에 도달되면, 피드 워터와 피드스톡이 상기 연료 프로세서에 펌핑된다. 메탄올용으로, 이러한 온도는 대부분의 탄화수소 피드스톡용으로 사용되는 적어도 450°C 온도, 양호하게는 적어도 600°C 가지며, 적어도 2500이여야 한다. 증기 변형동작 반응은 상술된 비와 같이 연료 프로세서 내에서 양호하게 정화되는 수소 리치 개질 가스 혼합물을 산출한다. 순수 산출, 수소 스트림(1023)은 상술된 비와 같이 연료 셀을 지나간다. 수소 정화기에 의해 분사되는 수소-고갈된 스트림(1075)은 트로틀 밸브(1078)를 통해 지나가서 상기 연료 프로세서(1012)를 연소가 가열하는 연료로서 사용된다. 이때에, 연료 프로세서(1012)의 작동 중에는 저온 시동에 사용되는 프로판 또는 천연가스 연료를 공급할 필요가 더이상 없으며 연료 공급은 오프로 차단된다.

도28은 연료 프로세서(1012)가 프로판 또는 천연가스와는 다른 액체 연료의 연소에 의해 저온 시동 중에 가열되는 통합된 연료-셀 시스템의 다른 실시예를 설명하는 도면이다. 액체 연료는 디젤, 가솔린, 등유, 메탄올, 제트유, 또는 다른 연소성 액체이다. 저온 시동 중에, 액체 연료는 펌프(1102)를 사용하여 스토리지 공급부(1100)로부터 제거된다. 펌프(1102)로부터 방출된 액체 연료는 연료가 공기와 혼합되어 상기 연료 프로세서를 가열하도록 소각되는 연료 프로세서(1012)에 연소 영역 안으로 적절한 노즐 또는 제트를 통하여 전해진다. 액체 연료는 연소가 용이하도록 연료 프로세서(1012) 안으로 분사에 앞서 기화 또는 분무된다.

도29는 연료 프로세서(1012)의 저온 시동부로 향해진 연료-셀 시스템의 다른 실시예를 나타낸 도면이다. 이러한 경우에는, 저온 시동이 연료 프로세서(1012) 내에 수소 연료의 연소에 의해 달성된다. 수소 연료는 공지된 방식으로 수소 스토리지 용기(1150) 내에 저장된다. 수소 연료를 저장하는 특히 양호한 적절한 방법의 예로는 금속 수소화물(metal hydride)이 있다. 금속 수소화물은 스토리지 용기(1150)로서 역할을 하는 금속 수소화물 스토리지 베드를 포함한다.

금속 수소화물은 기체 수소와 평형으로 존재한다. (에프.에이. 루이스의 '팔라듐 수소 시스템'(1967년 마 카데믹 출판사); 및 지. 알리랜드와 제이. 보글의 '금속 수소: 기본 성질'(1978년 스텝거-버레그)를 참고-그 내용이 본원에 참고로 기재됨). 주어진 금속 수소화물을 능가하는 수소 가스의 평형압력은 시스템의 온도와 금속 수소화물의 화학적 합성 기증이다. 따라서, 금속 수소화물을 능가하는 수소의 평형압력이 약 15°C 내지 22°C의 온도로 0psig 내지 10psig 사이에 있도록 금속 수소화물 화학 화합물을 선택할 수 있다. 금속 수소화물 시스템의 온도의 증가는 금속 수소화물을 능가하는 수소의 평형압력을 증가한다.

도29로 다시 돌아가서 설명을 목적으로 보면, 상기 도면은 금속 수소화물의 적절한 량을 스토리지 저장부(1150)가 함유하고 그리고 금속 수소화물 베드를 나타낸 도면이다. 저온 시동 중에, 연료 수소 스트림(1152)은 수소화물 스토리지 베드(1150)로부터 철수되며, 그리고 분리 밸브(1154)를 통하여 지나간 후에, 수소 연료가 연소되어 연료 프로세서를 가열하는 연료 프로세서(1012)에 허용된다. 연료 수소가 스토리지 베드(1150)로부터 철수하여, 상기 스토리지 베드에 기체성 수소의 압력은 감소를 개시하고 그리고 베드는 온도 냉각이 개시된다. (이러한 현상은 금속 수소화물 베드에 수소 스토리지 기술에서 당 업자간에 널리 공지) 이러한 트렌드와 반대로 작용하도록, 온난 연소 배기 스트림(1064)은 상기 금속 수소화물 베드를 가열하도록 금속 수소화물 스토리지 베드(1150)를 통해 흐르게 된다. 다음, 현재 냉각 배기가 냉각 배기 스트림(1158)으로 온난한 금속 수소화물 베드(1150)에서 유출된다. 이러한 사실은 스토리지 베드(1150)로부터의 수소의 거의 모두 또는 대부분이 방출하기에 충분한 고온으로 기화성 수소의 압력의 유지가 이루어진다.

이러한 시스템의 다른 실시예는 스토리지 베드(1150)를 열이 직접적으로 가열하도록 수소 또는 다른 연료의 연소와 전기적 저항 히터를 구비하는 금속 수소화물 베드(1150)를 가열하기에 적절한 다른 소오스를

활용하는 것이다.

연료 프로세서(1012)의 저온 시동을 완료하고 수소가 연료 프로세서에 의해 산출된 후에, 분리 밸브(1154)가 폐쇄되고 수소화물 스토리지 베드(1150)는 다음 저온 시동을 준비하도록 수소에 재충전된다. 스토리지 베드(1150)의 재충전 동작은 상기 산출 수소 스트림이 열 교환기(1024)를 통해 지나가서 냉각된 머진 후에 정화된 산출 수소 스트림(1023)으로부터 수소 슬립 스트림(1160)을 취하여 이루어진다. 이러한 수소 재충전 동작 중에, 부하를 얻어 수소화물 스토리지 베드(1150)로부터 공급된 메카니즘을 통해서 제거되어진다. 선택적 분리 밸브(1162)는 용이한 관리가 이루어지도록 수소 슬립 스트림(1160)에 배치된다.

본 발명의 이러한 실시예의 이점은 연료 프로세서(1012)의 저온 시동에 소요되는 연료가 시스템을 동작시키는 이전 주기에서 획득된 수소를 깨끗하게 연소시킨다는 것이다. 따라서, 시동 목적의 프로판 또는 디젤과 같은 보조 연료를 주기적으로 재공급할 필요가 없을 뿐만 아니라 보조 연료를 위한 대향 외부 스토리지 저장부를 가질 필요도 없는 것이다.

도30은 연료-셀 시스템의 다른 실시예를 나타낸 도면이다. 이러한 실시예에서는 정화 수소 스트림(1044)이 타격부(1054)와 액화장치(1066)에 의해 결국에는 회복되는 부가적인 워터를 발생할 목적으로 연소기(1200)를 지나간다. 연소기(1200)는 촉매성 또는 비-촉매성인 것이다. 정화 수소 스트림(1044)의 연소를 지원하는 공기는 상술된 바와 같이 산소가 전혀 없는 것이 아니고 고갈된 캐소드 배기 스트림(1052)에 의해 공급된다. 연소기(1200)로부터의 단일 배출구는 정화 수소 스트림(1044)의 연소를 초래하는 워터(증기와 액체)가 풍부하게 되는 배기 스트림(1202)이다.

본 시스템의 다른 실시예에서는 열이 정화 수소(1044)의 연소로부터 물이 회복하는 것에 더하여 회복된다. 도31에 도시된 바와 같이, 연소기(1200)는 연소기(1200) 내에 정화 수소 스트림(1044)의 연소로 발생하는 열을 회복하여 사용할 목적으로 열 교환기(1250)에 결합된다. 열 교환기(1250)는 연소기(1200)의 실외에 열전도 핀(fin)을 구비하거나 또는 열교환유체가 연소기(1200)와 열 교환기(1250) 사이를 지나갈 수 있는 것이다. 열교환유체는 자연 대류흐름에 기본하여 순환되거나 또는 순환 펌프에 의해 강제적으로 순환되는 것이다. 회복된 열을 활용하기 위해서 적절한 저온 유체 스트림이 고온 열 교환기(1250)위를 지나간다. 상기 적절한 냉각 유체 스트림의 하나는 공기이며, 이러한 경우에 핀(1252)은 공기 스트림의 온도를 증가를 초래하는 열 교환기(1250)위로 냉각 공기 스트림을 송출한다. 다른 적절한 냉각 유체는 제한적인 것은 아닌, 워터, 에틸렌 글리콜, 프로판렌 글리콜 및, 연료 프로세서(1012)에 공급되는 양쪽의 피드스톡과 공급 워터를 구비하는 것이다.

유용한 열이 연료 프로세서(1012)에서 회복된다. 도32는 이러한 열 회복을 나타내는 연료-셀 시스템의 실시예를 설명하는 도면이다. 열 교환기(1300)는 연료 프로세서(1012)의 고온도 연소영역에서 열을 추출한다. 펌프(1302)가 도32에 도시된 바와 같이 열 교환기(1300)와 연료 프로세서(1012)와의 사이에 열전달유체를 순환시키는데 사용되거나 또는 열전달유체의 순환이 자연적으로 발생하는 대류흐름에 기본하여 이루어진다. 다르게는, 열 교환기(1300)는 연료 프로세서의 고온영역에 배치된 일련의 열전도 핀을 포함한다. 열회복 및 사용을 목적으로, 적절한 냉각 유체가 고온 열 교환기(1300)위를 지나간다. 상기 적절한 냉각 유체는 팬(1305)에 의해 공급되는 공기 스트림이다. 이러한 경우에, 상기 공기 스트림은 고온 열 교환기(1300)위를 지나가 가열된다. 다른 적절한 냉각 유체 스트림은 제한적인 것이 아닌, 워터, 에틸렌 글리콜, 및 프로판렌 글리콜을 함유한다.

도33은 시스템의 다른 실시예를 나타낸 도면이다. 이중 헤드 펌프(1350)가 저장부(1014)로부터의 피드스톡과 저장부(1016)로부터의 공급 워터 모두를 연료 프로세서(1012)로 공급한다. 이중-헤드 펌프(1350)는 양쪽 펌프 헤드가 펌프 모터의 전체 동작 속도범위에 걸쳐 동일한 속도로 구동되도록 단일 구동모터로 구동되는 2개 펌프 헤드를 포함한다. 각각의 피드스톡과 공급 워터의 펌핑 비율은 이중-헤드 펌프(1350)에 각각의 공동(空洞)의 변위(變位)로 정해진다. 예를 들면, 증가 변위를 위해 바람직한 것으로서 피드스톡에 대한 공급 워터의 고정 비율을 보존하기 위해서는 이중-헤드 펌프가 3:1인 2개 펌프 헤드의 변위량의 비율을 가진 기어 펌프이다. 따라서, 단일 대형 변위 펌프 헤드가 공급 워터를 연료 프로세서에 공급하고 그리고 소형 변위 펌프 헤드가 피드스톡(예를 들면, 액체 탄화수소)을 공급하면, 공급 워터의 유량비는 연료 프로세서로의 피드스톡의 유량비보다 3배더 커야 한다. 이러한 비율은 2개 펌프 헤드의 각각의 변위체적으로 고정되고 그리고 양쪽 펌프 헤드가 동일한 구동모터에 의한 동일한 속도로 구동되기 때문에, 상기 비율은 이중 헤드 펌프로 달성할 수 있는 배급비율의 전체 범위에 걸쳐서 기본적으로 일정하다. 적절한 타입의 이중헤드 펌프에는, 제한적인 것은 아니지만, 기어펌프, 피스톤 펌프, 다이어프램 펌프 및, 연동펌프가 포함된다.

연료-셀 시스템의 다른 실시예는 연료 프로세서 안으로 공급 워터를 도입하기에 앞서 연료 프로세서(1012)에서 유출하는 공급 워터 스트림(1022)을 예비 가열하는데 고온 산출 수소 스트림(1023)을 활용하는 것이다. 도34에 도시된 바와 같이 공급 워터 스트림(1022)은 역흐름 열 교환기(1400)에 유입된다. 고온 산출 수소 스트림(1023)도 역흐름 열 교환기(1400)으로 흐른다. 공급 워터 스트림과 수소 스트림은 서로 분리되지만, 고온 수소 스트림이 열 교환기(1400)를 통하여 지나가는 중에 냉각되고 그리고 공급 워터 스트림이 열 교환기(1400)를 통하여 그 통로를 지나가는 중에 온난하게 되는 열 접촉상태로 있는 것이다. 도34의 시스템이 사용되면, 양호하게, 산출 수소 스트림(1023)은 연료 셀의 동작온도에서 또는 그 근처에 온도(대략40°C와 60°C사이에 온도)에서 냉각된다.

연료 셀(1028)을 냉각 루프에서 수용가능한 워터 순도를 유지하는 것은 PEMFC시스템의 성공적인 동작이라는 면에서 중요한 것이다. 일반적으로, 이러한 목적을 이루기 위해서는 연료 셀이 PEMFC냉각동작 루프의 슬루엄 모드를 특정한 스테인리스 스틸로 제조한다. 이러한 사실은 특히 스테인리스 스틸 랜디에이터(열교환기)가 고가이고 그리고 대형 크기에 스테인리스 스틸은 상대적으로 빈약한 열전도성이 있으므로 신중히 고려되어야 하는 사항이다.

도35는 연료 셀의 냉각 루프 전반에 걸쳐 스테인리스 스틸 성분을 사용할 필요성을 극복하여 냉각 루프의 성능을 향상하고 그 비용소요를 절감시킨 시스템의 실시예를 나타낸 도면이다. 상기 목적은 냉각수가 시스템 작동 중에 이온 교환 베드를 통해 지나가도록 냉각 루프에 이온 교환 베드(1450)를 배치시키어 이후

여진다. 냉각수 모두 또는 일부가 미온 교환 베드를 통해 지나간다. 상기 목적이 냉각수에 저 미온(양 이온과 음이온) 농도를 유지하는 것이므로, 미온 교환 베드(1450)는 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지 모두를 포함하여야 한다.

만일 냉각수의 슬립 스트림이 미온 교환 베드(1450)를 통해 지나가면, 상기 슬립 스트림의 유량은 냉각수에 충분한 저 미온 농도를 유지하는 크기로 된다. 냉각수가 일반적으로 PEMFC 내에 전기적 충전전위를 지나가기 때문에, 냉각수가 고전기저항을 가지는 것이 중요한 것이지만, 냉각수는 미온 및 비이온 내용물에 대하여 초고도 순도(ultra-high purity)라는 것이 기본적인 것은 아니다.

연료 프로세서 내에 증기 변형작용 촉매가 다공성이지 않고 비작용성으로 되도록 연료 프로세서(1012) 내에서 사용되는 공급 워터에 순도를 수용 가능한 수준으로 유지하는 것도 중요한 사항이다. 도 36은 미온 유기성 오염물로 이루어진 공급 워터를 정화할 목적으로 공급 워터 스트림(1022)에 배치된 미온 교환 베드(1502)와 활성 탄소 베드(1500)를 나타낸 도면이다. 다음, 정화된 공급 워터 스트림(1510)이 연료 프로세서(1012)에 허용된다. 활성 탄소 베드(1500)는 공급 워터 스트림(1022)으로부터 유기성 불순물을 제거한다. 상기 유기성 불순물은, 제한적이지 않은 것으로서, 연료 프로세서(1012)로부터 배기되어 액화장치(1066)로 배기 스트림(1064)에서 운반되고 그로부터 응축된 액체 워터 스트림(1069)안으로 배출되는 연소 부산물을 구비하는 다양한 소오스로부터 비롯되는 것이다. 미온 교환 베드(1502)는 양이온 교환 수지와 음이온 교환 수지 모두를 포함하여 공급 워터 스트림(1022)에서 양이온과 음이온 모두를 제거한다. 공급 워터 스트림(1022)의 미온성 오염물은, 제한적이지 않은 것으로서, 배기 스트림(1064)을 운반하는 연소 배기라인, 응축된 액체 워터 스트림(1069)을 워터 저장부(1016)로 운반하는 라인, 및 워터 저장부(1016)에 금속 슬러리의 부식을 포함하는 다양한 소오스로부터 비롯되는 것이다. 미온 교환 베드(1502)는 특별한 내부식성이 없지만 시스템의 상술된 슬러리 부분에 적합한 열전도성이 우수하고 저렴한 비용이 소요되는 물질의 사용을 허용하여 액화장치(1066)의 성능을 향상하고 시스템의 비용을 절감하는 것이다.

본 발명이 양호한 형태로 기술되어져 있기는 하지만, 개시된 설명 및 특정 실시예가 다양한 변화를 미룰 수 있는 제한요소로서 고려되어서는 안된다. 본 발명은 본원에 기술된 다양한 요소, 특징, 기능, 및/또는 성질을 전체 조합 및 부분 조합시킨 것을 포함하는 것이다. 따라서, 개시된 실시예의 단일 특징, 기능, 요소 또는 성질을 기본으로 하는 것은 아니다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 범위를 한정하여 청구하는 첨부 청구범위의 정신을 이탈하지 않는 범위 내에서 이루어지는 개조 및 변경도 본 발명의 범위에 있는 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

증기 변형기는: 외부면과 가열 변형영역을 가지며 변형 피드스톡을 수용하는데 채택되는 셀;

미산화탄소와 일산화탄소와 수소를 함유하는 변형작용 산출 스트림으로 피드스톡을 변환하고 피드스톡을 수용하도록 채택되는 변형작용 촉매 베드를 구비하는 변형영역;

막을 통해 지나가지 않는 변형작용 산출 스트림 부분을 가진 부산물 스트림과, 막을 통해 지나가는 변형작용 산출 스트림 부분을 가진 삼투 스트림을 생성하도록 채택되며 변형작용 촉매 베드와 유체소통하는 수소선택성 막을 구비하는 수소정화모듈; 및

메탄생성 촉매를 구비하는 폴리싱 촉매 베드를 포함하며;

폴리싱 촉매 베드는 수소 정화 모듈과 유체소통하고 그로부터 삼투 스트림을 수용하도록 채택되고 메탄을 생성하도록 촉매 반응으로 개별적으로 한정된 최소 온도 밑으로 삼투 스트림에 일산화탄소와 미산화탄소의 농도를 저하시켜서, 일산화탄소와 미산화탄소의 한정된 최소 농도미만으로 수소와 메탄을 포함하는 산출물 스트림을 산출하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리싱 촉매 베드는 연소실로부터 유체 분리되어 열적으로 결합되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 폴리싱 촉매 베드는 셀 외부에 배치되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 폴리싱 촉매 베드는 그와 열적으로 연통하는 상태를 유지하면서 셀의 외부면으로부터 적어도 부분적으로 이격분리되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 변형기는 부가로 변형기를 가열하기 위해 열을 발생하도록 공기와 연료 스트림을 수용하여 연소하는 연소실을 구비하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 연료 스트림은 부산물 스트림을 적어도 부분적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

### 청구항 7

제5항에 있어서, 폴리싱 촉매 베드는 연소실내에서 적어도 배치되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 연소실은 연료 셀로부터 방출된 캐소드 공기 스트림으로부터 연소를 지원하는 공기를 수용하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 9

제5항에 있어서, 연소실은 산화 촉매를 구비하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 10

제5항에 있어서, 연소실은 버너를 구비하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 11

제5항에 있어서, 변형작용 피드스톡은 연소실로부터 배기 스트림과 산출물 스트림의 적어도 하나를 가진 열 교환으로 변형작용 영역만으로 지나가기에 앞서 예비가열되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 변형작용 피드스톡은 연소실로부터 배기 스트림과 산출물 스트림의 적어도 하나를 가진 역흐름 열 교환으로 변형작용 영역만으로 지나가기에 앞서 예비가열되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 변형기는 변형 촉매 베드에 배급되기에 앞서 피드스톡을 기화하고 액상 피드스톡을 수용하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 변형기는 피드스톡이 변형 촉매 베드에 배급되기에 앞서 그를 통해 지나가는 도관을 구비하고, 부가로 도관에 있는 중에, 피드스톡은 변형영역과 열 소통 상태에서 변형 영역과의 접촉으로부터 자유롭게 유지되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 도관은 변형 촉매 베드를 적어도 부분적으로 통하여 연장되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 16

제14항에 있어서, 도관은 변형영역과 피드스톡영역과의 사이에서 역흐름 열 교환이 가능한 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 17

제13항에 있어서, 변형기는 피드스톡이 변형 촉매 베드에 배급되기에 앞서 그를 통해 지나가는 도관을 구비하고, 부가로 도관에 있는 중에, 피드스톡은 변형영역과 열 소통 상태에서 연소실과의 접촉으로부터 자유롭게 유지되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 변형기는 변형영역에 유입하기에 앞서 피드스톡이 수용되어 기화되는 기화영역을 구비하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 기화영역은 셀과 열적으로 소통을 유지하면서 셀 외부에 적어도 부분적으로 배치되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 20

제18항에 있어서, 기화영역은 셀과 열적으로 소통을 유지하면서 셀 외부에 적어도 부분적으로 배치되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 21

제18항에 있어서, 기화영역은 변형 피드스톡의 제1기화성분이 변형 피드스톡의 제2 적어도 부분적 액상 성분과 혼합되는 혼합실을 구비하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 혼합실은 혼합실을 통한 성분의 난류 흐름을 증진시키는 수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 23



제1항에 있어서, 변형기는 추가로 변형영역과 수소정화모듈과 유체소통하는 담금질 챔버를 구비하고, 담금질 챔버는 냉각 스트림과 열교환하여 산출물 스트림의 온도를 저하시키고 수소 정화 모듈에 유입하기에 앞서 변형 산출물을 수용하도록 채택되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 냉각 스트림은 공기 스트림인 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 냉각 스트림은 연소실과 유체 소통하는 공기 스트림인 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 26

제1항에 있어서, 수소-선택성 막은 적어도 일 팔라듐과 팔라듐 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 27

제1항에 있어서, 피드스톡은 알코올과 탄화수소의 적어도 1개와 워터를 포함하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 28

제1항에 있어서, 변형작용 촉매 베드의 일 부분이 셀 외부로 연장되는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 29

제28항에 있어서, 변형영역은 복수의 변형작용 촉매 베드를 구비하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 30

제29항에 있어서, 변형기는 추가로 변형작용 피드스톡을 수용하도록 채택되는 배분 매니폴드를 구비하고 복수 변형작용 촉매 베드에 변형동작 피드스톡을 배분하는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 31

제1항에 있어서, 산출물 스트림에 수소량은 수소의 이론적으로 활용 가능한 량보다 적은 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 32

제31항에 있어서, 산출물 스트림에 수소량은 이론적으로 활용가능한 수소의 대략 50%와 대략 80% 사이에 있는 것을 특징으로 하는 증기 변형기.

#### 청구항 33

한정된 최소 수준 밑으로 일산화탄소와 이산화탄소 농도를 함유한 수소를 생성하는 프로세스에 있어서, 상기 프로세스는:

알코올 증기와 탄화수소 증기의 적어도 하나와 증기를 함유하는 변형작용 피드스톡을 수용하는 단계와;

수소, 일산화탄소, 및 이산화탄소를 함유하는 변형작용 산출물 스트림을 생성하도록 변형작용 촉매 베드에 변형작용 피드스톡을 배급하는 단계와;

막을 통하여 지나가는 변형작용 산출물 스트림 부분을 구비하는 삼투 스트림과, 막을 통하여 지나가지 않는 변형 산출물 스트림의 부분을 구비하는 부산물 스트림을 생성하도록 수소 선택성 막을 함유한 수소 정화 모듈로 변형 산출물 스트림을 지나가는 단계 및;

메탄으로 삼투 스트림에 일산화탄소와 이산화탄소의 적어도 일 부분이 변환하도록 메탄생성 촉매를 함유한 폴리싱 촉매 베드를 통하여 변형 산출물 스트림을 통과하여, 예비 설정된 최소 수준보다 낮게 일산화탄소와 이산화탄소의 농도와 메탄과 수소를 함유하는 산출물 스트림을 산출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 프로세스.

#### 청구항 34

제33항에 있어서, 대략 200°C와 700°C사이에 온도로 변형작용 촉매 베드를 가열하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 프로세스.

#### 청구항 35

제34항에 있어서, 대략 200°C와 700°C사이에 온도로 변형작용 촉매 베드를 가열하여 유지하도록 공기와 부산물 스트림을 연소하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 프로세스.

#### 청구항 36

제33항에 있어서, 연소실로부터 적어도 산출물 스트림과 배기 스트림으로 열 교환에 의해 반응단계에 앞서 변형 피드스톡을 예비가열하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 프로세스.

형구항 37

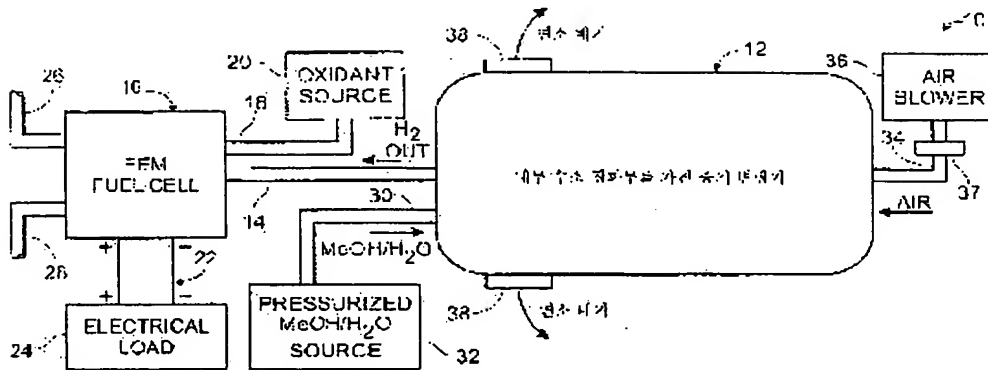
제33항에 있어서, 수소정화 모듈로 공급하기에 앞서 변형작용 산출물 스트림을 적어도 부분적으로 담금질하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 프로세스.

형구항 38

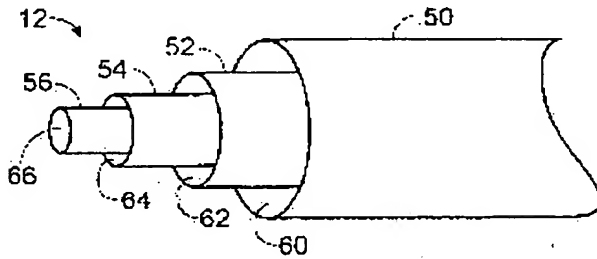
제37항에 있어서, 상기 담금질은 연소실용 공기 공급부와 열 교환하여 이행되는 것을 특징으로 하는 프로세스.

도면

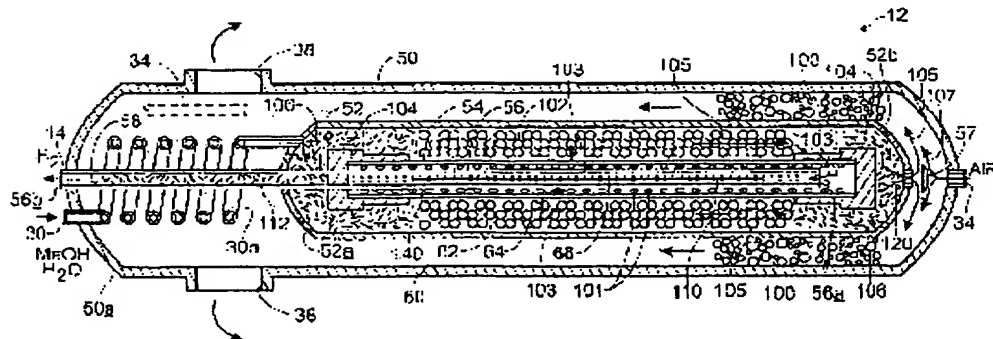
도면1



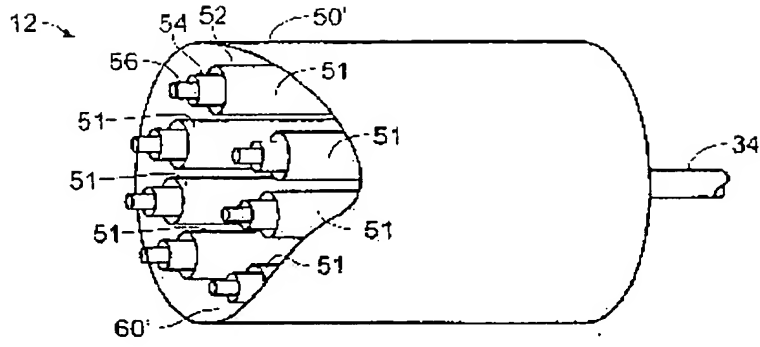
도면2



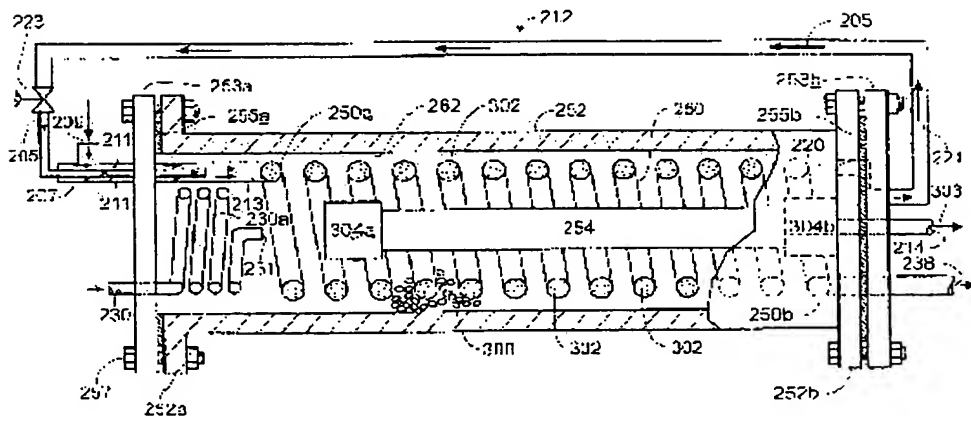
도면3



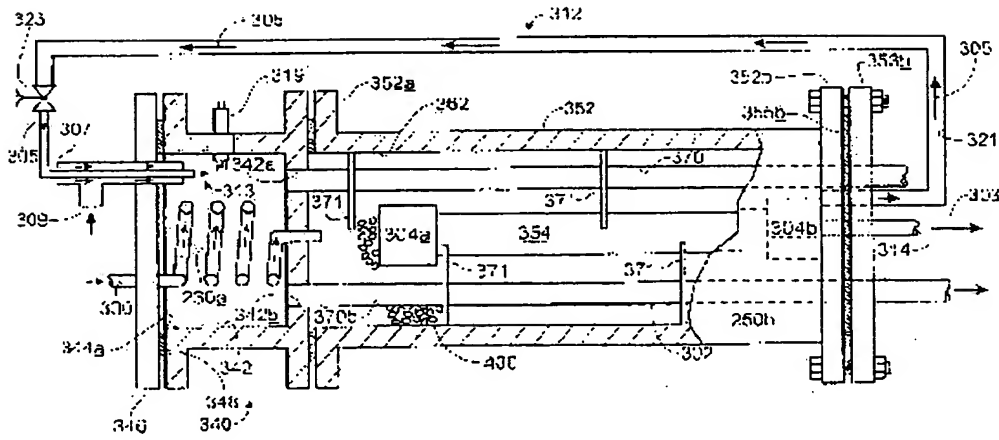
도 4



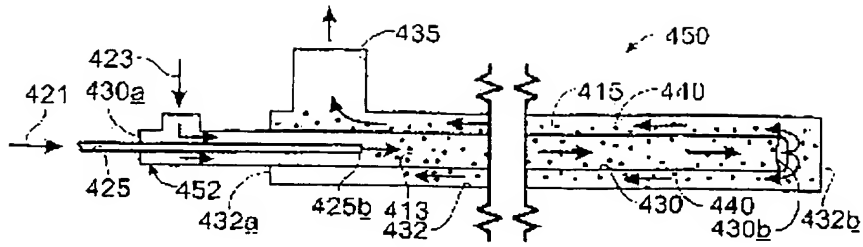
도 5



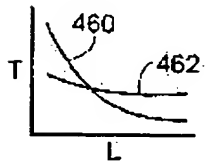
도 6



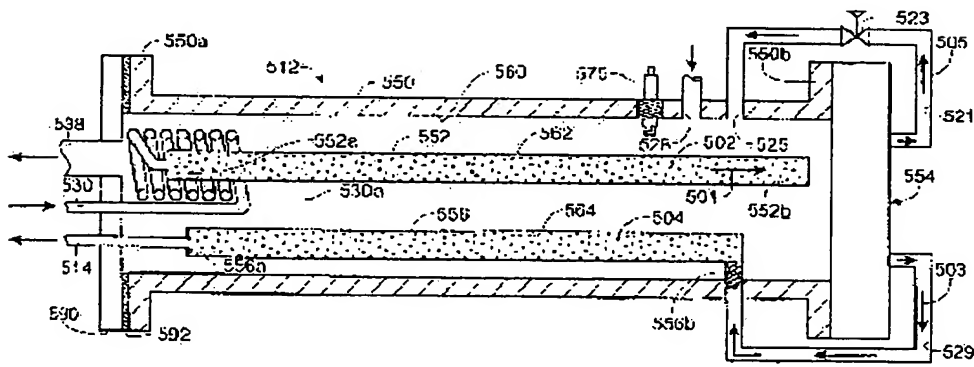
도 27



도 28



도 29



5010

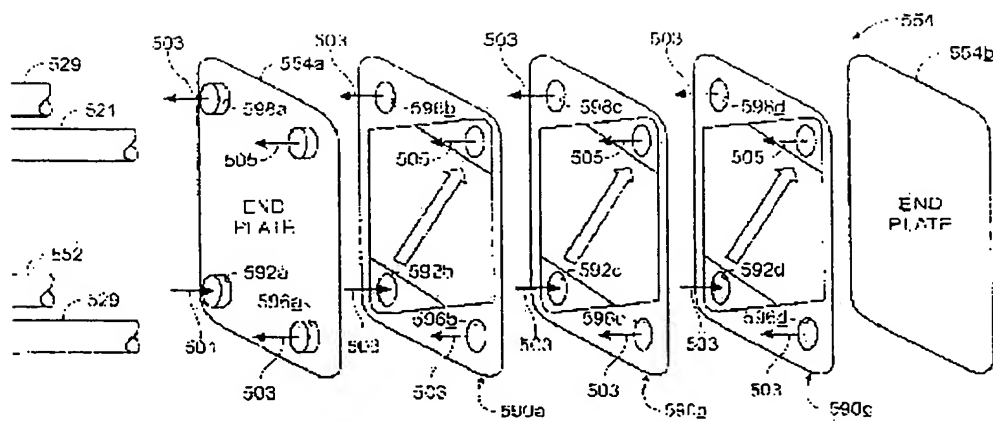
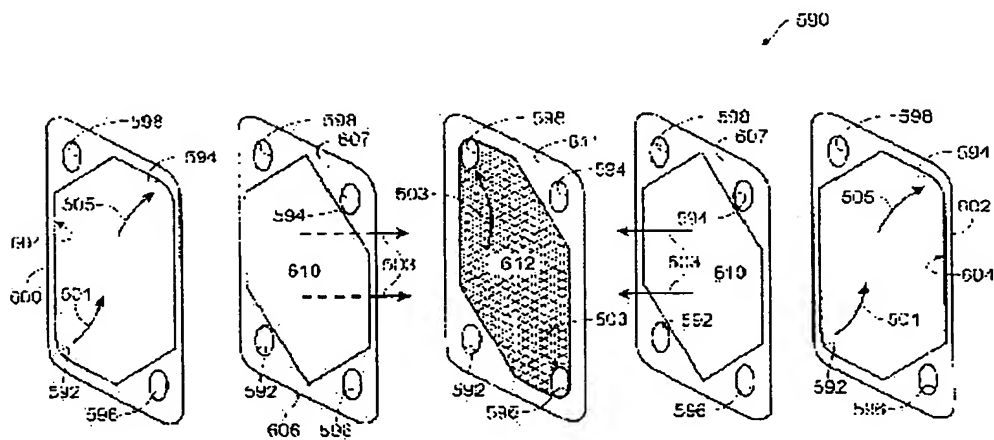
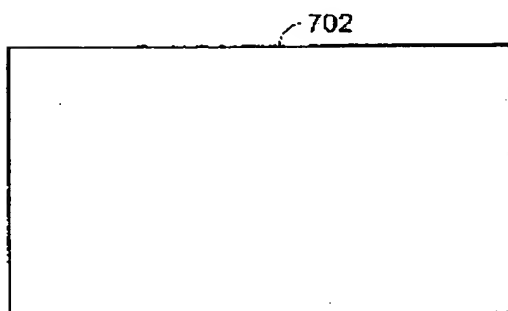


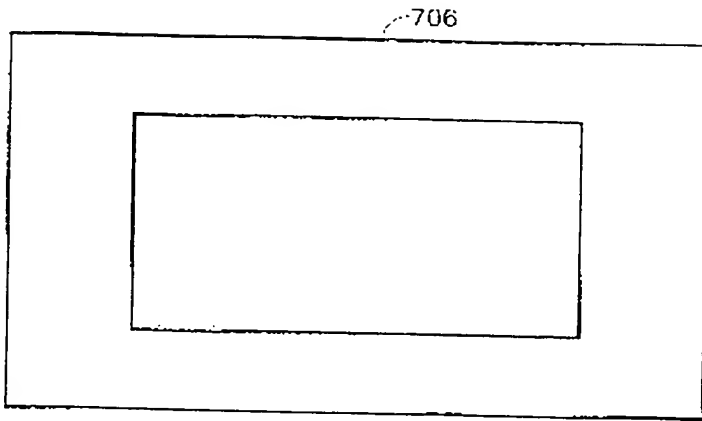
도표 11



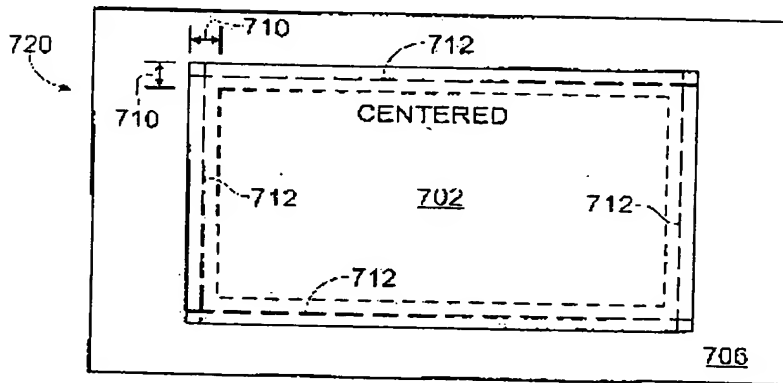
**DP 12**



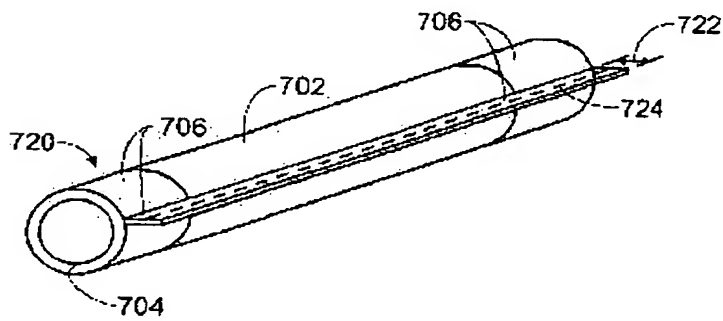
도 13



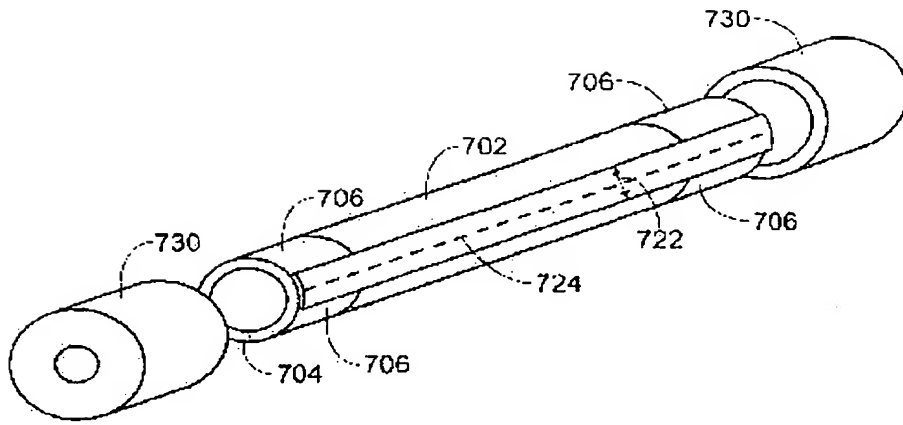
도 14



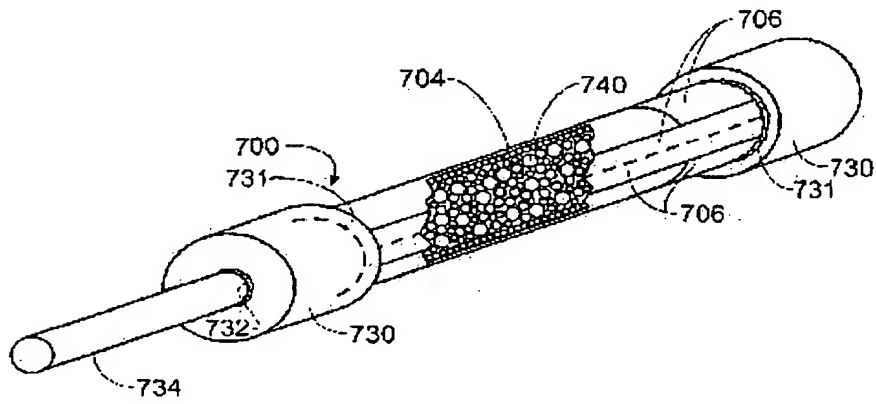
도 15



도 16

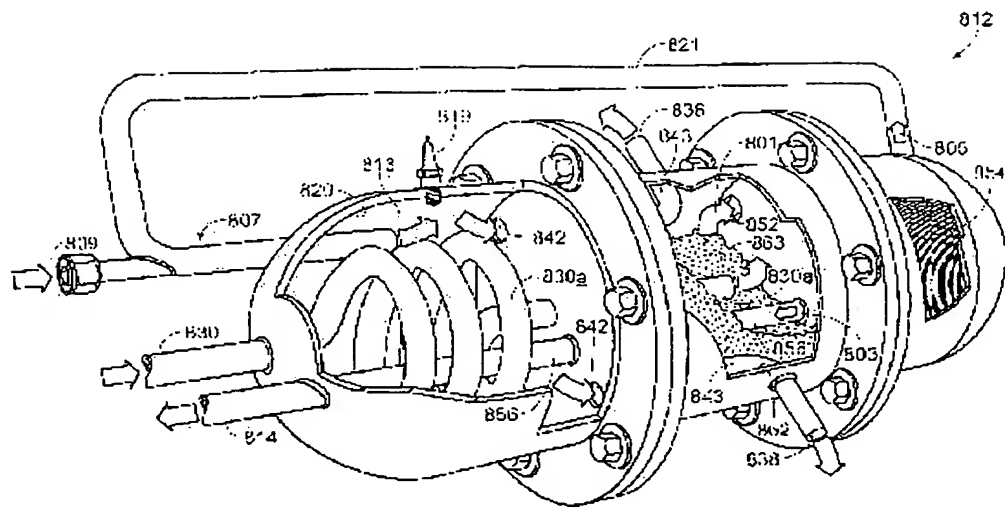


도 17

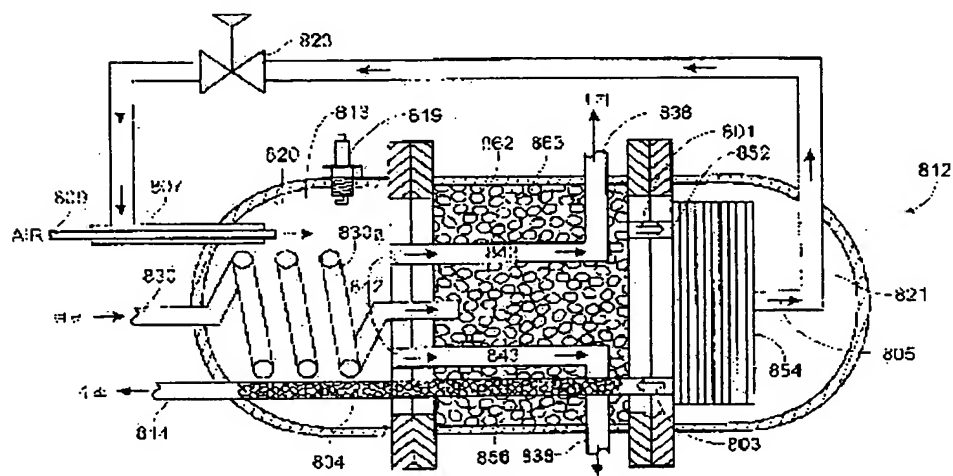




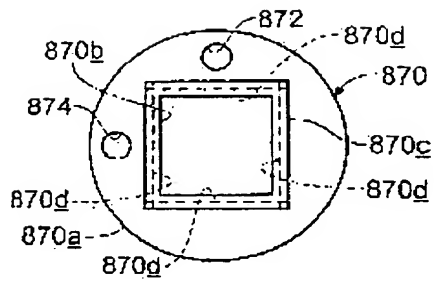
5918



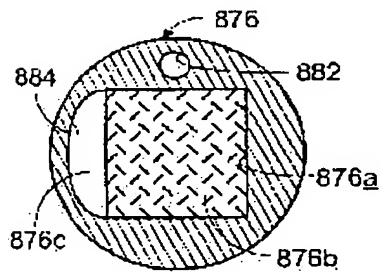
5019



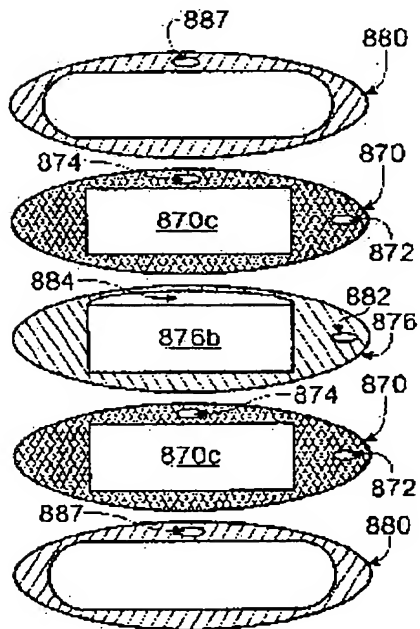
도 20



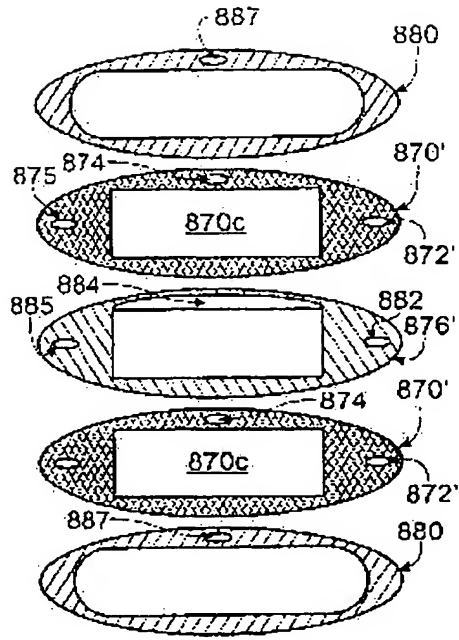
도 21



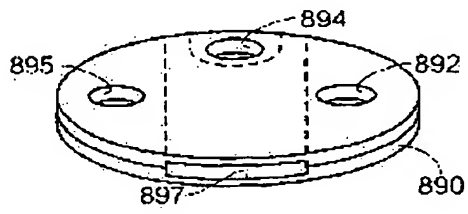
도 22



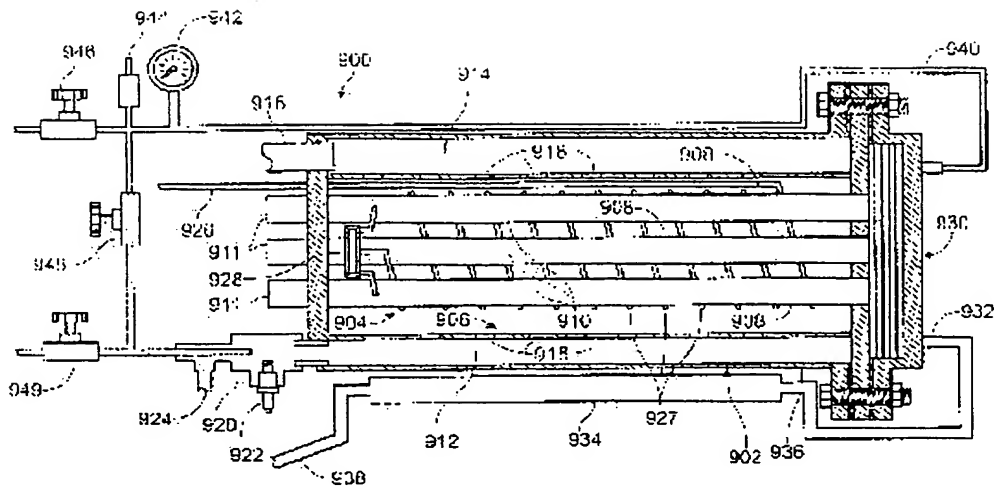
도 23



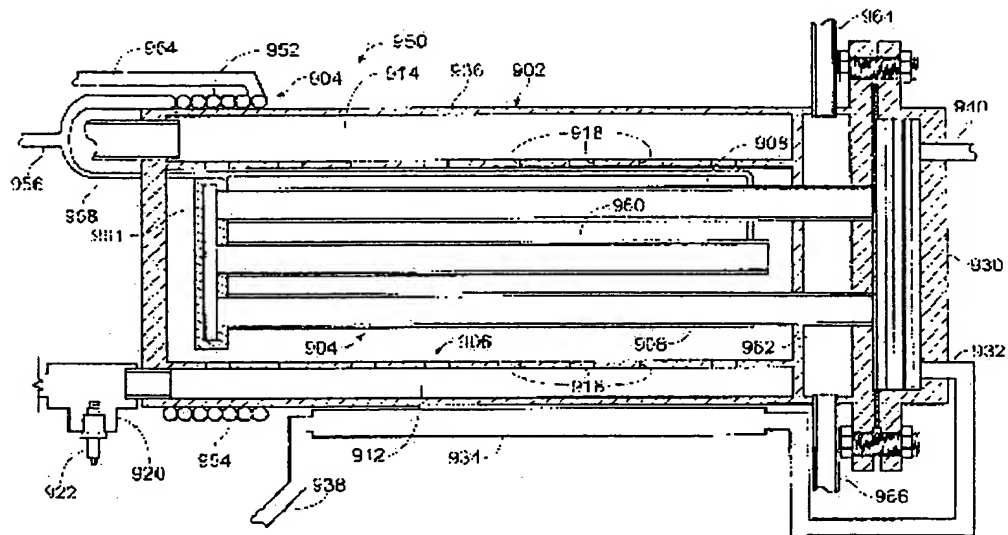
도 24



5025

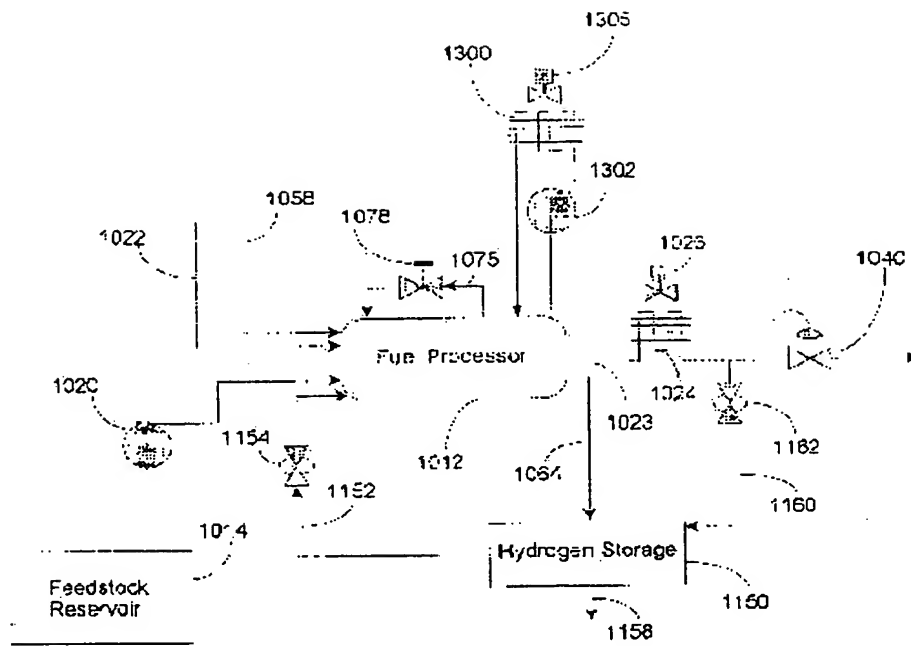


5026





50429







도 32

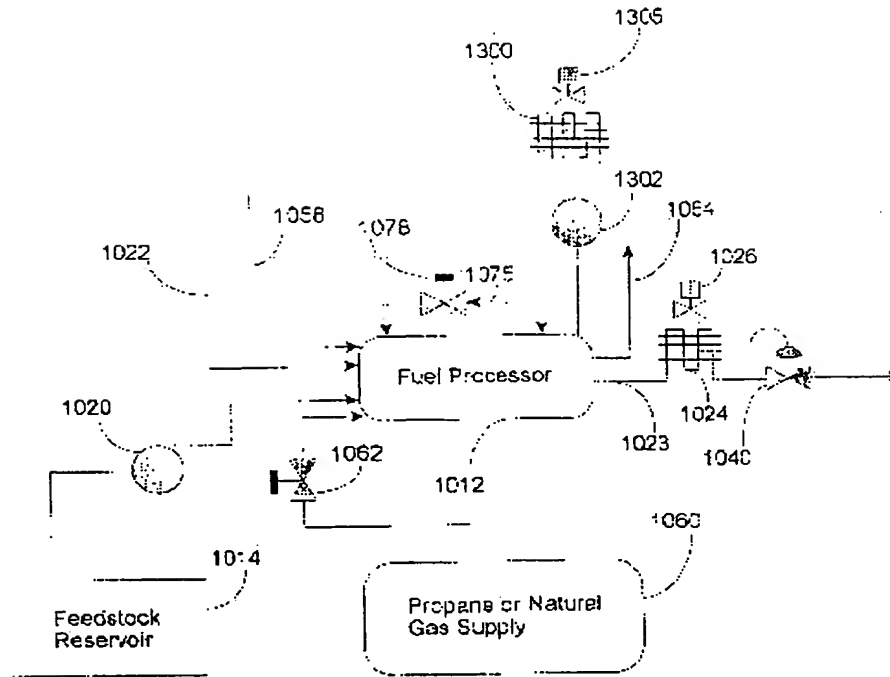
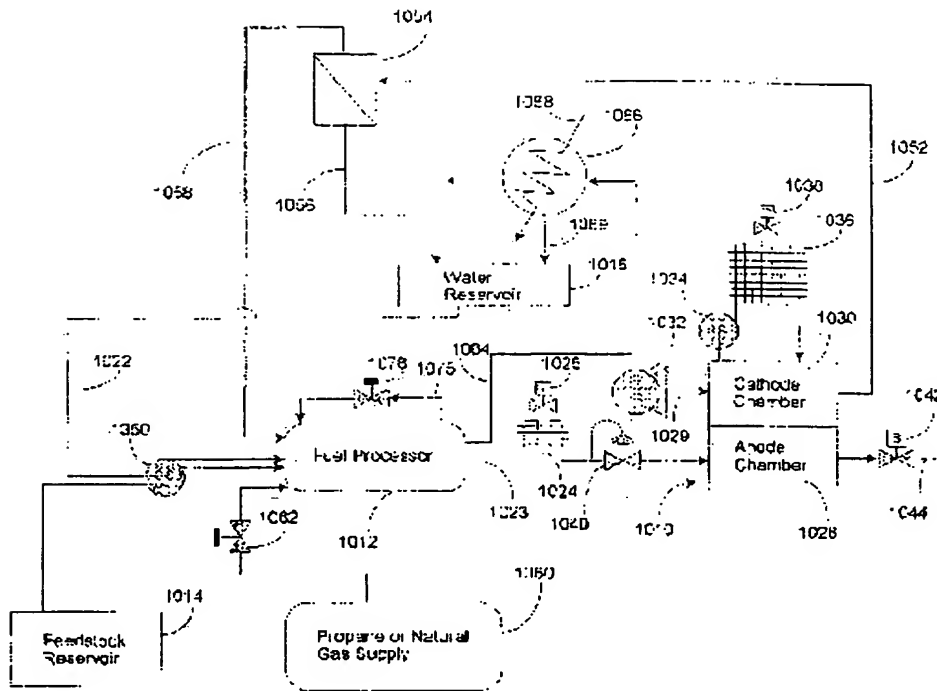
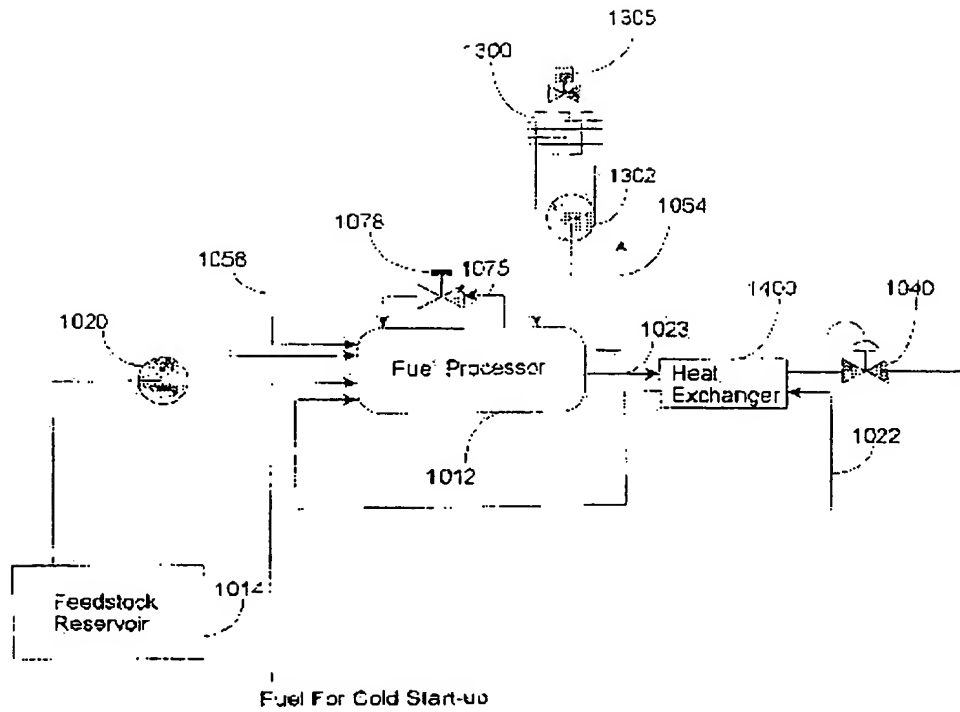


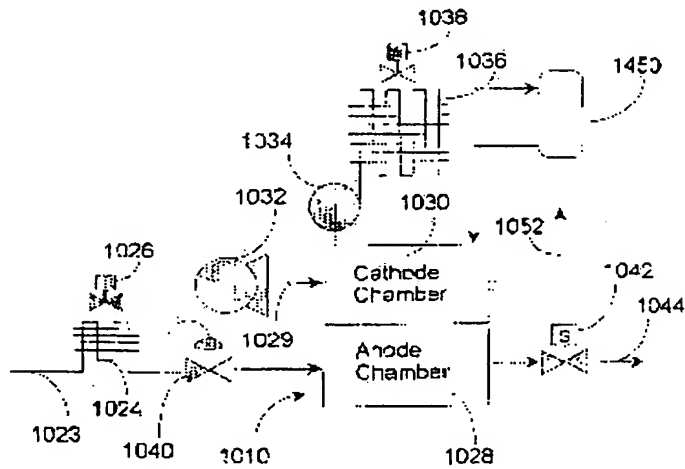
Fig. 33



도 34



도 35





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**